

Fachbereich
Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt
Hochschulkennziffer D 17

Adhäsions- und Reibungsverhalten von Nano- und Mikropartikeln auf Siliziumwafern



genehmigte
Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

eingereicht von
Dipl.-Phys. Simon Schiwek
aus Kaiserslautern

Referent: Prof. Dr. Robert Stark
Co-Referentin: Prof. Dr. Christina Trautmann

Darmstadt 2016

Disputation am 26.02.2016
Eingereicht am 10.12.2015

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	2
1. EINFÜHRUNG	5
1.1 WAFERREINIGUNG UND ENTWICKLUNG DER HALBLEITERINDUSTRIE	5
1.2 MANIPULATION VON PARTIKELN AUF DER MIKRO- UND NANOMETERSKALA	9
1.3 ADHÄSIONSMESSUNGEN AUF DER MIKRO- UND NANOMETERSKALA	14
1.4 REIBUNG AUF DER MIKRO- UND NANOSKALA: ROLLREIBUNG UND GLEITREIBUNG	16
2. GRUNDLAGEN	19
2.1 GRENZFLÄCHENKRÄFTE AUF DER NANOMETERSKALA	19
2.2 KONTAKTMECHANIK	23
2.2.1 MODELLE ZUR BESCHREIBUNG DER KONTAKTMECHANIK	23
2.2.2 REIBUNG AUF DER NANOMETERSKALA	25
2.3 DAS RASTERKRAFTMIKROSKOP	27
2.3.1 FUNKTIONSPRINZIP DES RASTERKRAFTMIKROSKOPS	29
2.3.2 MESSMODI DER RASTERKRAFTMIKROSKOPIE	31
2.4 NANOMANIPULATION	34
2.5 EPI- UND TOTALREFLEXIONSFLUORESZENZMIKROSKOPIE	36
2.6 KONFOKALMIKROSKOPIE	38
3. MATERIALIEN	41
3.1 HOMOGENE DEPOSITION VON POLYSTYROL-NANOPARTIKELN	41
3.2 HOMOGENE DEPOSITION VON FLUORESZENZPARTIKELN	43
3.3 ÜBERSICHT DER VERWENDETEN MATERIALIEN	45
4. METHODEN	47
4.1 VERSUCHSABLAUF IM PEAK FORCE TAPPING-MODUS	47
4.1.1 PEAK-FORCE-TAPPING-MODUS MESSVORBEREITUNGEN	47
4.1.2 PEAK-FORCE-TAPPING KRAFTMODELL	50
4.1.3 SCHERMODUL ZWISCHEN ZWEI MATERIALIEN AUF DER NANOMETERSKALA	54
4.1.4 ADHÄSIONSMESSUNGEN	55
4.2 NACHWEISEN DER BEWEGUNGSARTEN VON NANOPARTIKELN DURCH TEILWEISE FLUORESZIERENDE PROBEN	56
4.2.1 HALBSEITIGES BLEICHEN VON FLUORESZIERENDEN PARTIKELN	56
4.2.2 PARTIKELMANIPULATION IM KONTAKT-MODUS DES RASTERKRAFTMIKROSKOPS	60
4.2.3 WEITERE METHODEN DER PARTIKELMANIPULATION	64
4.3 ÜBERSICHT DER VERWENDETEN GERÄTE	67
5. ERGEBNISSE	69
5.1 PEAK-FORCE-TAPPING-MODUS	69
5.1.1 STATISTIK	69
5.1.2 ABSCHÄTZUNG DES INTERMOLEKULAREN SCHERMODULS	74
5.1.3 VERGLEICH ZUR KRAFTMESSUNG DER MANIPULATION IM KONTAKT-MODUS DES AFMS	77
5.1.4 DISKUSSION	78
5.2. FLUORESZENZ-EXPERIMENTE ZUR PARTIKELBEWEGUNG	83



5.2.1 MANIPULATION VON TEILWEISE FLUORESZIERENDEN NANOPARTIKELN AN LUFT	83
5.2.2 MANIPULATION VON TEILWEISE FLUORESZIERENDEN NANOPARTIKELN IN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN	88
5.2.3 ROLLENDE MIKROPARTIKEL	90
6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	101
7. ANHANG	103
7.1 PROBENPRÄPARATION - VORUNTERSUCHUNGEN	103
7.2 EINZELEREIGNISSE PARTIKELMANIPULATION	106
7.2.1 PARTIKELENTFERNUNG VON DER MESSSPITZE	106
7.2.2 PARTIKELMANIPULATION TEILWEISE FLUORESZIERENDER PARTIKEL IM TAPPING-MODUS	109
7.3.3 NICHT MANIPULIERBARE PARTIKEL	111
7.4 VIDEOS	113
8. LITERATURVERZEICHNIS	117
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	129
FORMELVERZEICHNIS	131
TABELLENVERZEICHNIS	132
DANKSAGUNG	134
LEBENS LAUF	136
EIDESSTATTLICHE VERSICHERUNG	137





1. Einführung

1.1 Waferreinigung und Entwicklung der Halbleiterindustrie

Die Reinigung von Wafern spielt eine wichtige Rolle in der gesamten Halbleiterindustrie. Nach nahezu jedem Prozessschritt, der bei der Produktion erfolgt, muss eine Reinigung durchgeführt werden, um etwaige, auf der Oberfläche verbliebene, Partikel zu entfernen. Moderne Reinräume sind inzwischen so weit entwickelt, dass eine Verunreinigung durch Staub größtenteils ausgeschlossen werden kann. Die meisten Verunreinigungen auf den Wafern werden daher durch die Prozessschritte selbst verursacht. Die für die Reinigung interessantesten Materialien sind daher die Materialien, die in der Produktion verwendet werden. Neben Silizium, Siliziumdioxid und Siliziumnitrid sind vor allem die UV härtenden Photolacke, die aus verschiedenen Kunststoffen bestehen. Jede Verunreinigung könnte im schlimmsten Fall eine Leiterbahn unterbrechen oder zwei benachbarte Bahnen kurzschließen und somit zur Funktionsbeeinträchtigung des gesamten Chips führen. Bei der Herstellung von modernen Prozessoren werden daher je nach Komplexität etwa 200 Reinigungsschritte durchgeführt. Weil sich die Anzahl der Transistoren auf Halbleiterchips bis heute noch gemäß der Vorhersagen von Gordon Moore¹ aus dem Jahre 1965 entwickelt, werden die Strukturen immer kleiner (siehe Bild 1).

Eine größere Anzahl an Komponenten in den integrierten Schaltkreisen führt dazu, dass die minimale Strukturgröße verkleinert werden muss. Nach der Zielsetzung der Halbleiterindustrie (von 2013) sind die ersten Chips mit einer minimalen Strukturgröße von 10 nm bereits für das Jahr 2015 geplant (Intel plant die Auslieferung von Chips mit einer minimalen Strukturgröße von 10 nm unter dem Namen „Knights-Hill“ Anfang 2017).²

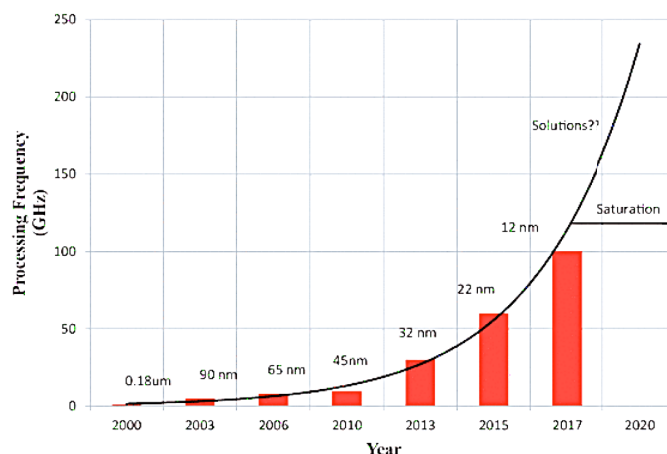


Bild 1:³ Diagramm zur Entwicklung der Rechenleistung und minimalen Strukturgröße von Prozessoren. Im Diagramm ist erkennbar wie die minimale Strukturgröße abnimmt, während die Rechenleistung kontinuierlich wächst.



Um derartig kleine Strukturen fehlerfrei erstellen zu können, bedarf es, neben der hochauflösenden Strukturierung und Prozessierung, einer besonderen Reinheit. Seit 1950 ist die Bedeutung der Reinigungsprozesse in der Halbleiterindustrie bekannt. Bis 1990 galt dennoch 50% durch Kontaminationen in der Produktion verursachter Ausschuss als akzeptabel.⁴ Um solche Mengen zu vermeiden ist die Untersuchung der Ursachen von Kontaminationen ein weites Forschungsgebiet.⁵⁻⁸

Bis ins Jahr 1970 wurden organische Lösungsmittel, kochende Salpetersäure, Königswasser (ein Gemisch aus Salzsäure und konzentrierter Salpetersäure), Flusssäure und andere teilweise erhitzte Säure-Mischungen verwendet.⁴ Die meisten dieser Reinigungsmethoden hatten jedoch den Nachteil, dass die Chemikalien selbst zu Verunreinigungen führten, die wieder entfernt werden mussten. Wässrige Lösungen mit Wasserstoffperoxid wurden zur damaligen Zeit zur Reinigung von anderen elektronischen Komponenten, wie beispielsweise Elektronenröhren verwendet, aber nicht in der Halbleiterindustrie.⁹ Der erste systematische Reinigungsprozess, der aus mehreren Schritten bestand und Wasserstoffperoxid nutzte, wurde zum ersten Mal 1965 in der Produktion verwendet.¹⁰ Dabei wurde eine alkalische Lösung mit Wasserstoffperoxid und einem hohen pH-Wert im ersten Prozessschritt genutzt, gefolgt von einer Wasserstoffperoxid Lösung mit niedrigem pH-Wert. Die Lösungen wurden dabei auf etwa 75°C bis 80°C erwärmt und jeweils circa 10 Minuten über die Wafer gespült. Die alkalische Lösung bestand aus Wasserstoffperoxid und Ammoniumhydroxid. Durch diese Lösung wurden organische Stoffe durch oxidative Zersetzung entfernt. Durch Komplexbildung mit dem Ammoniumhydroxid, ausgelöst durch das Wasserstoffperoxid, konnten auch eine Vielzahl von Metallen von der Oberfläche gelöst werden. Im zweiten Prozessschritt wurde der Wafer mit einer Lösung aus Salzsäure und Wasserstoffperoxid gespült. In diesem Prozessschritt wurden die Wafer von allen verbliebenen Metallen gereinigt. Die Lösung ist unter der Bezeichnung „RCA standard clean 1“ beziehungsweise „RCA standard clean 2“ bis heute bekannt. RCA ist die Abkürzung für Radio Corporation of America, die Firma, die die Reinigungslösung entwickelte. *RCA standard clean 1* hat ein Volumenverhältnis von 5:1:1 von H₂O : H₂O₂ : NH₄OH und *RCA standard clean 2*, die Reinigungslösung für den zweiten Prozessschritt hat ein Volumenverhältnis von 6:1:1 von H₂O : H₂O₂ : HCl.

Während sich diese Methode ideal eignet, um Kontaminationen in Form von Filmen auf der Oberfläche zu entfernen, wurde sie speziell zur Entfernung von Partikeln im Jahr 1979 um eine Reinigung durch Druck und Temperaturschwankungen, die mit Megaschall (850 kHz bis 900 kHz) erzeugt wurden, ergänzt.¹¹ Im Gegensatz zur Ultraschallreinigung können mit Megaschall mehr Partikel bei weniger Leistung entfernt werden, was damit weniger Schäden für den Wafer selbst bedeutet.¹² Die Reinigungswirkung von Halbleitermaterialien mit RCA standard clean Lösungen war Gegenstand vieler wissenschaftlicher Untersuchungen.¹³⁻¹⁶ Unglücklicherweise fördert die Behandlung mit Chemikalien häufig die Bildung von Oxidationsfilmen auf der



Oberfläche^{17,18} oder Verunreinigungen, die durch die Chemikalien selbst bewirkt werden.^{19,20} Darüber hinaus wurden Ätzzraten von $0,4 \text{ nm/min}$ ²¹ für *RCA standard clean 1* gemessen, was bei einer durchschnittlichen Reinigungsdauer von 10 Minuten einem Abtrag von 2 nm entspricht. Bei teilweise mehr als 100 Reinigungsvorgängen in der Produktion eines Schaltkreises mit Strukturgrößen von weniger als 10 nm ist offensichtlich, dass weniger aggressive Reinigungsmethoden entwickelt werden müssen. Auch wenn teilweise geringere Ätzzraten gemessen wurden,²² und die chemischen Reinigungsmethoden verbessert wurden, ist die Reinigung durch chemisches Ätzen langfristig nicht nutzbar. Daher wurden weitere Methoden zur Waferreinigung entwickelt.

Die Reinigung durch Plasmaätzen ist beispielsweise sehr effizient zur Entfernung von Rückständen des Fotolacks, entfernt allerdings keine Metalle oder anorganische Stoffe.^{23,24} Reinigungsmethoden mit Ultraschall in hochreinem, destilliertem Wasser für organische Partikel und ein 1:1 Ethanol : Aceton- Gemisch für anorganische Partikel, wurden mit der Anwendung von Ultraschall in *RCA standard clean* Lösungen verglichen.²⁵⁻²⁷ Ein Reinigungssystem auf dieser Basis wurde 1986 vorgestellt,²⁸ konnte sich aber nie durchsetzen, weil die Druckunterschiede innerhalb der Schallwellen den Wafer beschädigen können und die Reinigungseffizienz mit der Partikelgröße abnimmt.²⁵⁻²⁷ Die Reinigung durch eine Beleuchtung mit ultraviolettem Licht in Anwesenheit von Sauerstoff stellte sich als sehr effektiv für das Entfernen von organischen Verbindungen heraus, jedoch nicht für anorganische Stoffe oder Metalle.²⁹⁻³²

Eine vielversprechende Methode ist die Reinigung mit Flüssigkeitsströmen.^{26,33} Hochreines, destilliertes Wasser wird als letzter Prozessschritt in vielen Reinigungsmethoden verwendet, teilweise unter Verwendung von Megaschall.³⁴ Die Flüssigkeit wird idealerweise nicht durch Verdunstung, sondern mechanisch entfernt, um Rückstände zu vermeiden. Durch Aufsprühen bei gleichzeitiger Rotation des Wafers kann mit Hilfe der Zentrifugalkraft gereinigt und gleichzeitig getrocknet werden (sogenanntes Spin drying).³⁵ Geschieht die Reinigung und Trocknung in einem geschlossenen System kann die weitere Kontamination reduziert werden.³⁶ Andere Trocknungsmethoden bestehen darin, den Wafer mit einem warmen Luftstrom zu trocknen, oder die Kapillarkräfte zu nutzen.^{11,12,37} Auch Isopropylalkohol kann zum Verdrängen des Wassers genutzt werden. Anschließend kann auf erprobte, kommerziell erhältliche Trocknungssysteme für Isopropylalkohol zurückgegriffen werden.³⁷ Durch Filterungssysteme können die verwendeten Lösungen sehr rein gehalten werden.^{37,38} Die Reinigung von Wafern ausschließlich mit Wasser und alkoholischen Lösungsmitteln bietet also einige Vorteile. Allerdings muss die Kraft des Wasserstromes, beziehungsweise dessen Geschwindigkeit, sehr genau reguliert werden, um bei ausreichender Reinigung Schäden zu vermeiden.²⁸



Das Ziel dieser Arbeit ist, die optimale Kraft zur Entfernung von solchen Verunreinigungen von der Oberfläche eines Wafers zu bestimmen, um eine mechanische Reinigung zu ermöglichen. In der vorliegenden Arbeit wurde die Adhäsion von Polystyrol, als Modell für ein organisches Material (wie die verwendeten Photolacke), auf Siliziumdioxid untersucht. Die dabei entwickelten Methoden können allerdings problemlos auf weitere Materialkombinationen angewandt werden. Dazu werden sphärische Polystyrol-Nanopartikel verwendet, um die Haftreibungskraft pro Fläche zu bestimmen. Langfristig kann die minimal benötigte Kraft zur Entfernung von Verunreinigungen am besten durch die Bottom-Up-Methode bestimmt werden, das heißt, dass die minimale Kraft bestimmt wird, die zur Entfernung der Partikel und damit zur Reinigung nötig ist. Die Aufgabe ist daher, die Adhäsion, Kontaktfläche und Reibungskräfte zwischen den Verschmutzungen und der Oberfläche der Halbleiterbauelemente zu bestimmen. Dabei ermöglicht das Verständnis der Wechselwirkungen eine kontinuierliche Verbesserung vorhandener und die Entwicklung von neuen Reinigungsmethoden. Damit wird es möglich, Verschmutzungen mit der kleinstmöglichen Krafteinwirkung auf den Chip und damit so zerstörungsfrei wie möglich, zu beseitigen.

Zur Lösung dieser Fragestellung wurde eine Manipulationsmethode entwickelt, die es erlaubt Nanopartikel mit einer exakt definierten Kraft in verschiedenen Medien zu manipulieren. Anschließend wurde ein Modell entwickelt, um unter anderem die Haftreibungskraft und den intermolekularen Schermodul zu bestimmen. Darüber hinaus erlaubt die entwickelte Messmethode einen quantitativen Vergleich verschiedener Reinigungsmöglichkeiten. So konnte beispielsweise die Änderung der Adhäsionskräfte in Abhängigkeit des umgebenden Mediums am Beispiel verschiedener Lösungen mit unterschiedlichen pH-Werten untersucht werden. Das bietet die Möglichkeit, Reinigungsparameter gezielt miteinander zu vergleichen und so zukünftig die Randbedingungen optimal wählen zu können, für eine schonende und effiziente Reinigung.



1.2 Manipulation von Partikeln auf der Mikro- und Nanometerskala

Ein Rasterkraftmikroskop, besser bekannt unter dem englischen Namen atomic force microscope (AFM), ist ein Mikroskop, das im Jahr 1985 von Gerd Binnig, Calvin Quate und Christoph Gerber zur hochauflösenden Abbildung von Oberflächen erfunden wurde.³⁹ Seither wurden viele weitere Anwendungsmöglichkeiten erschlossen. Eines dieser Anwendungsgebiete ist beispielsweise die Manipulation von Oberflächen und einzelnen Teilchen.^{40,41} Dazu wird eine pyramidenförmige Spitze, die am Ende einen Radius von wenigen Nanometern besitzt und auf einem dünnen Biegebalken befestigt ist (die gebräuchlichste Bezeichnung dafür ist das englische Wort Cantilever), über eine Oberfläche gerastert. Über dessen Verbiegung wird eine Kraft von der Spitze auf die Probe ausgeübt, die mittels des hookschen Gesetzes berechnet werden kann. Damit erhält man ein sehr sensibles Kraftmessgerät, womit man beispielsweise die minimale Kraft bestimmen kann, um ein Nanopartikel zu bewegen⁴² oder Nanostrukturen zu zerbrechen.⁴³

Bevor die ersten Manipulationen von Partikeln mit dem AFM durchgeführt werden konnten, zeigten Schaefer *et. al.*,⁴⁴ dass es überhaupt möglich ist, Agglomerate von Nanopartikeln damit abzubilden. Mahoney *et. al.*⁴⁵ untersuchten die Wechselwirkung von Gold Nanopartikeln auf verschiedenen Substraten und später ordneten sie diese gezielt an.⁴⁶ In den Anfängen der Partikelmanipulation^{47,48} wurde teilweise noch ein Fehler in der AFM-Software ausgenutzt, der zur Folge hatte, dass die Regelung für einen Moment aussetzte und dadurch stärkere Kräfte auf das Partikel ausgeübt wurden als es während des normalen Rasterns üblich war, wodurch das Partikel bewegt werden konnte.⁴⁹ Im Jahre 1999 entwickelten Hansen *et. al.* eine Software, die es erlaubte Partikel gezielt zu bewegen.⁵⁰ Die damalige Anwendung davon war es, die Partikel gezielt in den Messbereich eines Hall Mikromagnetometers zu bewegen. Die ersten Manipulationsexperimente in Flüssigkeiten wurden bereits kurz danach durchgeführt.⁵¹ Auch erste 3D Strukturen wurden erzeugt⁵² oder Partikel über Stufen auf einem Substrat in der Größenordnung des Partikeldurchmessers geschoben.⁵³

Eine weit verbreitete Methode zur Manipulation ist die Manipulation im Kontakt-Modus mit zusätzlichem Lift-Modus.⁵⁴ Dazu wird die Spitze des Cantilevers auf einen frei wählbaren Abstand zur Oberfläche zurückgezogen und bewegt sich dann kontaktlos, parallel zum Substrat bis zum Hindernis, beispielsweise in Form eines Partikels, das auf der vorgegebenen Strecke liegt. Dieser Modus ist ungeregelt, das bedeutet, dass der Cantilever ohne Rückkopplung (Feedback) kontinuierlich weiterbewegt wird. Dadurch wird er durch das Hindernis immer weiter ausgelenkt und gespannt, bis die auf das Partikel wirkende Kraft ausreicht, um die Adhäsion zwischen diesem und der Oberfläche zu überwinden und es in Bewegung zu versetzen (siehe Abbildung 2).

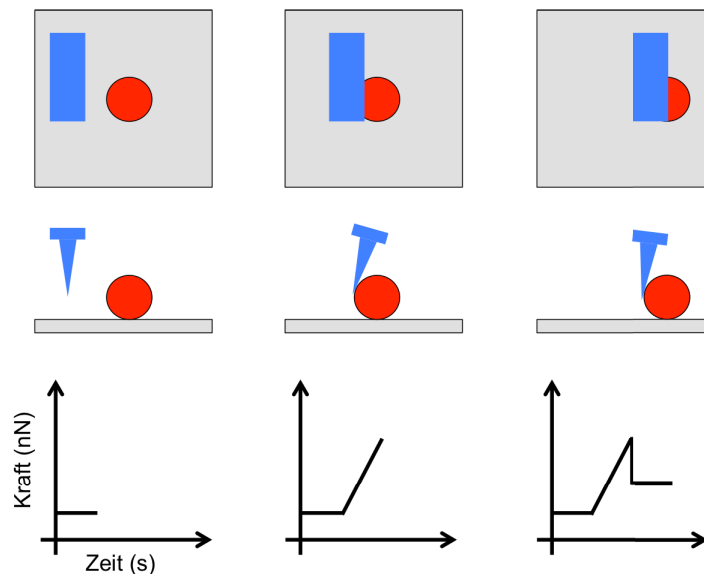


Bild 2: Schematische Darstellung der Funktionsweise der Partikelmanipulation im Lift-Modus. Die drei Reihen zeigen die Draufsicht (oben), Seitenansicht (Mitte) und einen skizzierten Verlauf des typischen Kraftsignals während des Manipulationsvorganges (unten). Von links nach rechts ist dargestellt, wie sich der Cantilever ohne Kontakt zum Substrat dem Partikel nähert, es dann berührt und anschließend schiebt. Anfangs wirkt keine Kraft auf den Cantilever während er sich kontaktlos parallel zur Oberfläche bewegt. Bei Kontakt zwischen Partikel und der Spitze des Cantilevers verbiegt sich dieser und die wirkende Kraft steigt an (sichtbar im Messsignal). Dieser Anstieg ist proportional zur Kraft, die auf das Partikel einwirkt. Wenn die Kraft ausreichend groß ist, um das Partikel zu bewegen, setzt es sich in Bewegung und eine konstante Verbiegung des Cantilevers wird detektiert.

Das Signal der Photodiode kann durch entsprechende Kalibrierung in eine Kraft umgerechnet werden (siehe Kapitel 4.1.2). Auch wenn die detektierte Kraft nicht zur Regelung genutzt wird, kann sie aufgezeichnet werden. Dadurch ist erkennbar, wie die Kraft, die die Spitze des Cantilevers auf das Partikel ausübt, langsam beim Spannen des Cantilevers zunimmt, bis es zum Überwinden der Haftreibung kommt. Anschließend lässt sich auch der Abfall zu Beginn der Bewegung, beim Eintreten der Gleitreibung, erkennen. Dadurch, dass der Cantilever ohne Kontakt zur Substrat-Oberfläche ist, bis er das Partikel berührt, ist nahezu kein Rauschen im Verbiegungssignal, welches bei anderen Manipulationsmethoden durch die Reibung über die Oberfläche erzeugt wird. Allerdings führt die Verbiegung des Cantilevers beim Berühren des Partikels dazu, dass die Messspitze, zusätzlich zur gewünschten Verdrillung, nach oben ausweicht. Daher ist es möglich, dass diese über das Partikel hinweggleitet, ohne es letztendlich zu bewegen.

Um dieses Problem zu vermeiden, wurde eine weitere Methode zur Manipulation entwickelt. Dabei wird die Spitze des Cantilevers während der Bewegung mit einer fest vorgegebenen Kraft auf die Oberfläche gedrückt. Die Anpresskraft wird durch die Regelung konstant gehalten. Als Manipulationsrichtung muss daher ein Weg gewählt werden, der senkrecht zur Längsachse des Cantilevers ist, damit bei konstanter vertikaler Verbiegung eine Verdrillung des Cantilevers, bei Kontakt der Spitze mit dem Partikel, detektiert werden kann. Bei einer Manipulation in Richtung der Längsachse



des Cantilevers wäre die zusätzliche Verbiegung durch den Kontakt zum Partikel durch die Regelung, die die Messspitze auf die Oberfläche drückt, nicht detektierbar, weil diese Regelung die Verbiegung konstant hält. Der Nachteil dieser Methode ist allerdings, dass durch die Reibung zwischen Cantilever und Substrat auch schon vor dem Kontakt mit dem Partikel eine Verdrillung des Cantilevers auftritt, wodurch ein starkes Rauschen auf dem Messsignal liegt. Das erschwert es, den Anteil der Verdrillung, die durch die Bewegung des Partikels kommt, vom Rauschen durch die Reibung an der Oberfläche zu unterscheiden.⁴² Zusätzlich dazu beeinflusst der Cantilever selbst die Messung. Durch die schräge Kante der Spitze, die wie eine Pyramide geformt ist, wird das Partikel vom Cantilever proportional zur Normalkraft, die die Messspitze gegen das Substrat drückt, auf das Substrat gedrückt (siehe Bild 13). Guo *et al.* haben in Ihrer Arbeit bereits festgestellt, dass die Messungen dadurch verfälscht werden können.⁴²

Daneben gibt es noch viele weitere Methoden zur Manipulation von Partikeln mit Hilfe eines AFMs. Beispielsweise Messungen im Nicht-Kontakt-Modus, die durch die Beobachtung der Amplitudenänderungen des Cantilevers simultan Rückschlüsse auf die Manipulation zulassen.⁵⁵ Manche Arbeiten nutzen auch mehrere Methoden, um Unterschiede aufzuzeigen und diese miteinander zu vergleichen.⁵⁶ Auch die Verwendung verschiedener Cantilever zur Partikelmanipulation und deren Vor- und Nachteile wurden näher untersucht.⁵⁷ Doch nicht nur AFMs können zur Manipulation verwendet werden.⁵⁸ Insbesondere, um Partikel zu manipulieren und dabei gleichzeitig hochaufgelöst abzubilden, werden Rasterelektronenmikroskope in Kombination mit meist selbst entwickelten Manipulatoren verwendet.⁵⁹⁻⁶² Außerdem lassen sich Partikel auch durch elektrische Felder und die resultierenden elektrostatischen Kräfte bewegen.⁶³⁻⁶⁶ Dadurch können bei entsprechenden Feldern auch ganze Gruppen von Partikeln bewegt werden, allerdings mit einer geringeren Präzision.⁶⁷ Ein anderer Ansatz zur kontaktlosen Manipulation ist die Verwendung eines AFMs, bei dem nur die durch die Kapillarität verursachten Kräfte zwischen den dünnen Wasserfilmen auf Messspitze und Partikel genutzt werden.⁶⁸⁻⁷⁰ Eine gute Übersicht zu den verschiedenen Methoden der Manipulation liefert Weiqiang Ding in seiner Abhandlung zu diesem Thema.⁷¹

In der vorliegenden Arbeit wurde der Peak-Force-Tapping-Modus⁷² zur Messung der Adhäsion zwischen Partikel und Substrat benutzt. Als Probe dienten überwiegend Polystyrol-Nanopartikel, die auf einem Teilstück eines Siliziumdioxid Wafers aufgebracht waren. Der Peak-Force-Tapping-Modus ist eine Weiterentwicklung des Jumping-⁷³ oder Pulsed-Force-Modus.^{74,75} Er erlaubt eine präzise Kontrolle der zwischen der Spitze des Cantilevers und der Probe aufgewendeten Kraft. In diesem Modus wird der Cantilever sinusförmig angeregt, um Kraft-Abstands-Kurven mit einer Frequenz im kHz-Bereich deutlich unterhalb der Resonanzfrequenz zu messen. Die Spitze des Cantilevers wird also kontrolliert auf die Oberfläche gedrückt, bis eine



vorher definierte Kraft erreicht wurde, um die Messspitze anschließend wieder zurückzuziehen. Der ganze Vorgang wird durch eine permanente Rückkopplung geregelt, wodurch die maximale Kraft nicht überschritten wird. Auf diese Art kann die aufgewandte Kraft sehr genau, im Bereich von wenigen Piconewton bis zu mehreren hundert Nanonewton, in Abhängigkeit des verwendeten Cantilever-Typs reguliert werden.⁷⁶ Darüber hinaus erlaubt der Modus simultan die quantitative Messung von Adhäsion, Elastizität, Topographie und Deformation der Probe.⁷⁷⁻⁸⁰

Durch die hohe Frequenz, mit der die Kurven aufgenommen werden, ist es möglich, eine große Fläche in einer relativ kurzen Zeit zu messen. Daher kann diese Methode auch als bildgebendes Verfahren verwendet werden. Uns ist es dadurch gelungen, als einzige der vorgestellten Manipulationsmöglichkeiten die Partikel zu manipulieren und gleichzeitig dabei ein Topographiebild mit einem einzigen Gerät zu erzeugen. Bei den vorangegangenen Methoden muss vor jeder Manipulation zunächst ein Topographiebild erzeugt werden, um die Partikel zu lokalisieren. Anschließend wird ein einzelnes Partikel gezielt bewegt und danach wird erneut ein Bild der Oberfläche aufgenommen, um das Resultat der Manipulation zu überprüfen. Da im Peak-Force-Tapping-Modus lediglich ein Schritt nötig ist zum Abbilden und simultanen Manipulieren und dabei auch alle Partikel des Bildausschnittes parallel manipuliert werden, ist es damit möglich, eine statistisch relevante Anzahl an Partikeln in einem relativ kurzen Zeitrahmen zu untersuchen.

Die genaue Positionierung von Nanopartikeln ist für zukünftige Entwicklungen von großer Bedeutung. Mögliche Anwendungen finden sich in der Biomedizin, bei modernen Materialien und kleinsten elektronischen Komponenten, wie Transistoren aus einzelnen Atomen, oder zur Speicherung von Daten. Ein erster Schritt zur weiteren Verkleinerung von technischen Geräten sind Nanodrähte.⁸¹ Das sind leitende Metall- oder Halbleiterdrähte mit einem Durchmesser kleiner als 100 nm. Die Methoden der Manipulation einfacher Partikel werden nun auch für komplexere Fragestellungen genutzt. Bordag *et. al.* haben mit Hilfe eines AFMs Nanodrähte verbogen und über die Rückstellkraft die Reibung und Adhäsion zur Oberfläche berechnet.⁸² Thelander *et. al.* nutzten ein AFM, um Kohlenstoffnanoröhren zunächst mit der Messspitze auf die richtige Länge zu kürzen und anschließend zu positionieren, um Goldpartikel zu kontaktieren.⁸³

Die Möglichkeit beispielsweise elektrische Schaltkreise in Zukunft aus einzelnen Nanopartikeln zu bauen, erfordert bessere Methoden zur Positionierung der Partikel. Mehr Möglichkeiten der Manipulation erlaubte eine Kombination aus einem AFM mit einem UV-Laser für Fluoreszenzmikroskopie für ein gleichzeitiges, optisches Livebild der Manipulation.⁸⁴ Zusätzlich wurde eine Steuerung über einen Joystick für die Probenhalterung in der X-Y-Ebene und für die Z-Ebene, senkrecht zur Probenoberfläche, mit zusätzlichem haptischem Feedback integriert.^{84,85} Da die



Positionierung der Partikel momentan noch zeitaufwändig ist, wird an der computergesteuerten automatischen Positionierung von Partikeln gearbeitet, um zukünftig computergeregelt ganze Strukturen aufbauen zu können.⁵⁴ Damit die Systeme über einen längeren Zeitraum autonom arbeiten können, muss der thermische Drift kompensiert werden können.⁸⁶



1.3 Adhäsionsmessungen auf der Mikro- und Nanometerskala

Die Adhäsion zwischen Nanopartikeln und Oberflächen ist nicht nur aus wissenschaftlicher Sicht interessant, sondern auch aus technologischer. Nicht nur zur besseren Reinigung, sondern auch für Beschichtungen, Druckvorgänge oder adhäsive Fertigungsmethoden sind diese Untersuchungen von großem Interesse. Daher gibt es viele wissenschaftliche Arbeiten die dieses Thema behandeln.⁸⁷⁻⁹⁵

Die Adhäsion von kleinsten Partikeln, wie beispielsweise Toner, ist für Industrieunternehmen von großem Interesse. Dafür wurden Adhäsionsmessungen mit Hilfe von elektrischen Feldern an Toner-Partikeln durchgeführt.⁹⁶⁻⁹⁹ Aber auch Zentrifugalkräfte und Van-der-Waals-Kräfte können zur Messung von Adhäsionskräften verwendet werden.⁹⁹⁻¹⁰¹ Durch Schallwandler oder Laser erzeugte Vibrationen oder Druckänderungen wurden häufig zur Adhäsionsmessung genutzt.¹⁰²⁻¹⁰⁶ Doch auch das AFM wird oft und gerne für Adhäsionsexperimente verwendet. Meistens werden dazu die zu untersuchenden Partikel an einen Cantilever ohne Spitze, an Stelle von Dieser, als Messsonde befestigt. Dieser Vorgang ist nicht trivial, und wird in der Abhandlung von Yang Gan genauer behandelt.¹⁰⁷ Mit diesen präparierten Cantilevern werden dann Kraft-Abstands-Kurven durch ein AFM aufgenommen. Dabei wird das Partikel auf die Oberfläche zu bewegt. Wird die Entfernung zwischen Oberfläche und Partikel klein genug, so dass die attraktiven Kräfte, beispielsweise durch Kapillarität, stark genug sind, um den Cantilever ausreichend zu verbiegen, wird das Partikel auf die Oberfläche gezogen. Dieser Effekt wird „snap-into-contact“ genannt und ist unter anderem abhängig von der relativen Feuchtigkeit, dem verwendeten Cantilever und der Partikelgröße.¹⁰⁸ Der Cantilever drückt das Partikel anschließend weiter gegen die Probe, bis eine vorgegebene Kraft (setpoint) erreicht ist. Danach wird der Cantilever langsam zurück gezogen, so dass er durch seine Federkraft schließlich an dem Partikel zieht, bis die Adhäsion zwischen Probe und Partikel überwunden werden kann. Auf diese Art konnten beispielsweise Van-der-Waals-Kräfte und elektrostatische Kräfte untersucht werden.^{109,110}

Das Medium in dem die Messungen durchgeführt werden ist von großer Bedeutung für die Adhäsion. Auch von der relativen Luftfeuchtigkeit¹¹¹⁻¹¹⁵ oder den umgebenden Flüssigkeiten ist die Stärke der Adhäsion abhängig.¹¹⁶⁻¹¹⁹ Bei Messungen im Vakuum (weniger als 10^{-9} mbar) sind die Partikel beispielsweise so fest an die Oberfläche gebunden, dass eine Bewegung kaum möglich ist.¹²⁰ Aber auch der pH-Wert des Mediums hat einen großen Einfluss auf die Wechselwirkung und insbesondere die Adhäsion zwischen Partikel und Substrat und ist daher auch ein wichtiger Teil der Untersuchungen in dieser Arbeit.¹²¹ Ein weiterer Einflussfaktor ist die Rauigkeit der Partikel- und der Probenoberflächen.^{93,122-126} Durch die Rauigkeit wird auch auf der Mikro- und Nanometerskala unter anderem die reale Kontaktfläche reduziert, was zu



einer geringeren Adhäsion führt als theoretisch erwartet.¹²⁷ Wird das AFM genutzt, um die Adhäsion nicht durch Kraft-Abstands-Kurven, sondern durch Manipulationen der Partikel mit der Messspitze zu bestimmen, beeinflusst die durch die Spitze aufgebrachte Kraft, die das Partikel an die Oberfläche drückt, die Adhäsion zusätzlich.¹²⁸⁻¹³⁰



1.4 Reibung auf der Mikro- und Nanoskala: Rollreibung und Gleitreibung

Dennoch gibt die Messung der Adhäsion der Partikel keinen Aufschluss darüber, wie die Bewegung auf der Nanometerskala konkret abläuft. Mit Aufkommen der ersten Manipulationsexperimente kam auch bald die Frage auf, ob die zumeist sphärischen Partikel über die Oberfläche rollen oder gleiten.¹³¹ Die Adhäsion der Partikel beeinflusst jedoch die Reibung zwischen Partikel und Substrat in großem Maße. Daher stehen Reibung und Adhäsion häufig gemeinsam im Fokus der Untersuchungen. Bei Messungen der Reibung muss allerdings stets zwischen der Reibung bei unterschiedlichen Bewegungsarten unterschieden werden. Die Gleitreibung lässt sich durch das Schieben von Partikeln über eine Probe relativ einfach bestimmen.¹³² Noch häufiger werden Cantilever genutzt, an welchen ein daran befestigtes Partikel, bei verschiedenen Anpresskräften an die Oberfläche, über diese gezogen wird.^{133,134} Diese Methode erlaubt Messungen über ganze Flächen und ermöglicht es sehr einfach und präzise, den Anpressdruck des Partikels auf die Oberfläche zu erhöhen. Diese Methode ist inzwischen so weit verbreitet, dass es eine eigene Bezeichnung (Lateralkraftmikroskopie, abgekürzt LFM vom englischen lateral force microscopy) dafür gibt. Der Name leitet sich davon ab, dass dabei die, durch die Reibung zwischen Partikel und Oberfläche, verursachte Verdrillung des Cantilvers, also die laterale Kraft, gemessen wird.^{135,136}

Die Rollreibung zu bestimmen ist dagegen schwieriger. Bei einem Partikel, das an einem Cantilever fixiert ist, kann eine Rollbewegung ausgeschlossen werden. Bei einem Partikel, das frei auf der Oberfläche einer Probe liegt und manipuliert wird, sind jedoch beide Bewegungsarten vorstellbar. Um eindeutig nachweisen zu können, dass ein Partikel rollt, muss eine Inhomogenität der Oberfläche vorliegen, die während der Manipulationsbewegung beobachtet werden kann. Das erfordert einerseits ein bildgebendes Verfahren parallel zur Manipulation mit dem AFM. Zum Anderen muss die Auflösung dieses Aufbaus auch ausreichend sein, um eine Inhomogenität auf Kugeln im Mikro- und Nanometerbereich auflösen zu können. Da diese Herausforderungen bis heute nicht gemeistert werden konnten, wurden Lösungen gesucht, um diese Probleme zu umgehen. Heim *et. al.* wählten daher einen aufwändigen Versuchsaufbau, der sicherstellen sollte, dass die Partikel rollen, so dass eine direkte Beobachtung nicht nötig war.¹³⁷ Dabei wurden Ketten von 5 bis 20 Kugeln gebildet, wodurch die Kugeln beim Bewegen eines Endes der Kette aneinander rollten.

Die Schwierigkeiten bei der experimentellen Untersuchung nehmen keinen Einfluss auf die Erstellung von theoretischen Modellen. Eines der ersten theoretischen Modelle für rollende Nanopartikel wurde daher von Dominik *et. al.* schon im Jahr 1995 entwickelt und behandelt Partikel in Agglomeraten, die aneinander rollen.¹³⁸ Darüberhinaus wurden auch einige theoretische Modelle erarbeitet, die die Bewegung und die



Unterschiede zwischen Rollen und Gleiten der Partikel auf einer flachen Oberfläche in Abhängigkeit der verwendeten Materialien und Partikelgrößen vorhersagen.^{131,139} Theoretische Modelle in Abhängigkeit der Rauigkeit wurden zunächst für hexagonale Partikel¹⁴⁰ entwickelt und später auch für sphärische Partikel.¹⁴¹ 2011 erweiterten Korayem *et. al.* ihr Modell auf Partikel in Flüssigkeiten und bis heute wird das Modell noch weiterentwickelt.^{142,143} Auch Modelle für die Manipulation mit einem AFM von biologischen Proben, wie DNA, Hefe, Thrombozyten und Bakterien, die durch zylindrische Formen angenähert werden können, wurden entwickelt.¹⁴³ Ein weiteres theoretisches Modell zu rollenden Nanopartikeln wurde von Krijt *et. al.* entwickelt und der Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten anderer Arbeiten gibt gleichzeitig einen guten Überblick über den aktuellen Stand der Forschungen zum Thema „rollende Nanopartikel“.¹⁴⁴ Dabei fällt auf, dass, obwohl einige theoretische Modelle zur Beschreibung rollender Nanopartikel existieren, nur vergleichsweise wenige experimentelle Untersuchungen dazu durchgeführt wurden.

So konnten Peri *et. al.* erst 2004 zum ersten Mal rollende Mikrometerpartikel beobachten, allerdings nur indirekt. Dazu wurde ein Wafer mit Schallwellen bis 3,5 MHz zu Vibrationen angeregt und dabei die schaukelnden Bewegungen der Partikel mit Hilfe eines Laserinterferometers aufgezeichnet. Durch Änderungen der Frequenzen konnte der Anteil der Vibrationsbewegung aus der Achsabweichung der Partikel herausgerechnet werden, so dass der Rollwiderstand berechnet werden konnte.¹⁴⁵ Ähnliche Experimente, wie in der vorliegenden Arbeit, wurden lediglich von Ritter *et. al.* durchgeführt.¹⁴⁶ Dabei wurden in einem selbst entwickelten Modus des AFMs durch einen oszillierenden Cantilever mit dessen Messspitze Partikel bewegt, die dabei gleichzeitig mit dem AFM beobachtet werden konnten. Zusätzlich wurden Partikel durch Deformation der Oberseite mit einer unter dem AFM erkennbaren Inhomogenität ausgestattet. Durch die Lage dieser Inhomogenität konnte eine Drehbewegung um die Partikel-Achse senkrecht zur Oberfläche, jedoch keine Rollbewegung, detektiert werden. Im Ergebnis der Arbeit wird gefolgert, dass ein Gleiten der Partikel gegenüber einem Rollen den Vorzug erhält. Allerdings kann durch die Deformation der Partikeloberseite nicht ausgeschlossen werden, dass dieser Vorgang einen Einfluss auf das Rollverhalten der Partikel hat.





2. Grundlagen

2.1 Grenzflächenkräfte auf der Nanometerskala

Ein Rasterkraftmikroskop misst die Kräfte zwischen einer Spitze, die als Messsonde dient, und einer Probenoberfläche. Die gemessenen Kräfte unterscheiden sich dabei in ihrer Stärke und in ihrer Reichweite. Je nach untersuchtem Material und Randbedingungen können unterschiedliche Kräfte dominieren.

Die Schwerkraft ist bei Messungen auf der Nanometerskala vernachlässigbar klein, da sie in der Größenordnung von 10^{-7} pN liegt.¹⁴⁷ Die Kräfte, die zwischen den Atomen der Spitze und den Atomen der Oberfläche der Probe auftreten, sind abhängig von der Entfernung von Spitze und Probe. Wird dieser Abstand sehr klein (deutlich unter 1 nm) berühren sich die Elektronenwolken der Atome, die auf Grund des Pauli-Prinzips als Fermionen nicht denselben quantenmechanischen Zustand besetzen können. Dadurch müssen die Elektronen in höhere Anregungszustände angeregt werden, wodurch eine stark repulsive Kraft entsteht. Wenn sich zwei Atomkerne so weit annähern, dass sich die Elektronenwolken überlappen, wird die positive Ladung der Atomkerne nicht mehr ausreichend durch die Elektronen geschirmt, wodurch eine Coulombabstoßung zwischen den beiden Kernen entsteht. Diese Kräfte führen zu einer starken, allerdings sehr kurzreichweitigen, Repulsion. Bei größeren Abständen zwischen der Spitze und der Probenoberfläche wirkt die Van-der-Waals-Kraft zwischen den einzelnen Atomen der Oberflächen. Diese setzt sich aus drei Anteilen zusammen: Der erste Teil ist die Keesom-Wechselwirkung zwischen permanenten Multipolen, insbesondere zwischen zwei Dipolen. Der zweite Anteil sind induzierte Wechselwirkungen, auch Debye-Wechselwirkung genannte Kräfte zwischen einem Dipol und einem polarisierbaren Molekül. Die Londonsche-Dispersionswechselwirkung, die die attraktiven Kräfte zwischen induzierten Dipolen und induzierten Dipolen beschreibt, ist der dritte Teil. Zusammengenommen werden die Van-der-Waals-Kräfte und die Pauli-Repulsion durch das Lennard-Jones-Potential beschrieben.

Zur Beschreibung der gesamten resultierenden Kraft zwischen der Probenoberfläche und der Spitze des Cantilevers können die für jedes einzelne Atom auftretenden Kräfte über ein Volumenintegral aufaddiert werden. Unter Verwendung der Hamaker-Konstante, die die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit und die Wechselwirkung für verschiedene Materialien berücksichtigt, kann in Abhängigkeit der Geometrie der Spitze die Van-der-Waals-Kraft angenähert werden (Siehe Kapitel 5.1.4).

Bei Messungen an Luft sind Spitze und Probenoberfläche üblicherweise mit einem dünnen Wasserfilm überzogen. Nähern sich beide an und die Wasserfilme berühren



sich, treten Kapillarkräfte auf. Dadurch wird die Spitze auf die Oberfläche gezogen. Dieses Phänomen wird als „Snap-into-contact“ bezeichnet.

Finden die Messungen hingegen in Flüssigkeit statt, wie in der vorliegenden Arbeit, so treten Oberflächenladungen an den Materialien auf.¹⁴⁸ Die Oberflächenladungen sind abhängig vom pH-Wert des umgebenden Mediums. Viele Materialien besitzen einen charakteristischen pH-Wert, bei dem die Oberfläche neutral geladen ist. Dieser Punkt wird dementsprechend als „point of zero charge“ bezeichnet (Siehe Bild 3).

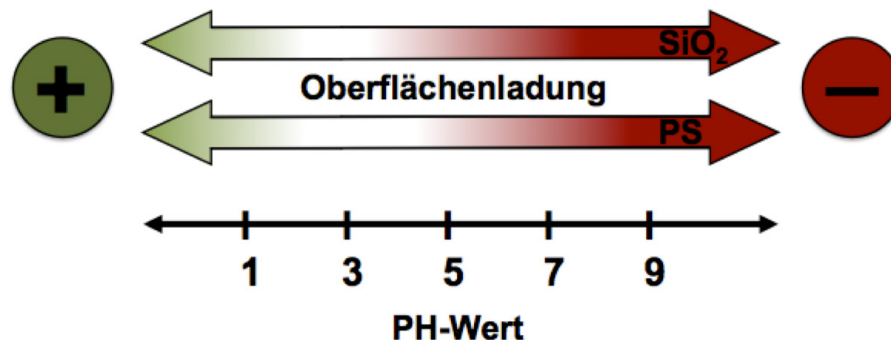


Bild 3: Darstellung der Oberflächenladung von Polystyrol und Siliziumdioxid bei verschiedenen pH-Werten. Die Ladung wird durch eine Farbskala (schematisch) von grün für positive Oberflächenladungen bis rot für negative dargestellt. Weiß symbolisiert eine neutrale Ladung. Siliziumdioxid hat eine neutral geladene Oberfläche zwischen pH 2,0 und pH 3,7.¹⁴⁸ Bei Polystyrol liegt dieser Punkt zwischen pH 2,0 und pH 4,0.^{149,150}

Gegensätzlich zur Oberfläche geladene Ionen sammeln sich in dem flüssigen Medium in Oberflächennähe. Diese Ionen sind an der Oberfläche gebunden. Mit zunehmendem Abstand wird deren Bindung schwächer. Das Ladungspotential der Ionen-Schicht, die durch Coulombwechselwirkungen so stark an die Oberfläche gebunden sind, dass sie unbeweglich sind, wird „Stern-Potential“ genannt. Die erste Schicht von Ionen, die weniger stark gebunden und dadurch beweglich sind, welche sich direkt an diese Schicht anschließt, wird als „Gouy-Chapman Schicht“ bezeichnet. Die Grenze zwischen diesen beiden Schichten wird „Zeta Potential“ genannt (siehe Bild 4).

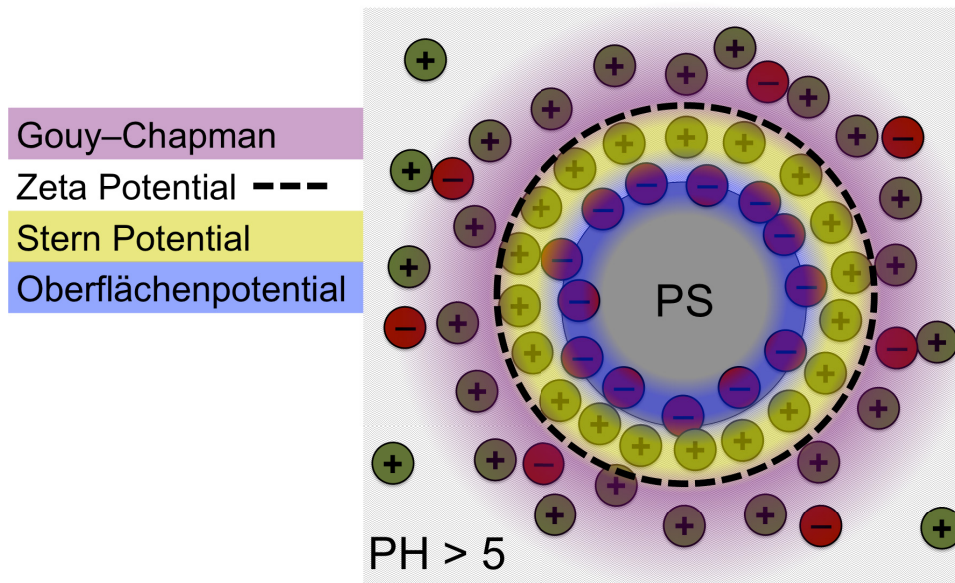


Bild 4: Ladungszonen um ein sphärisches Polystyrolpartikel in einem wässrigen Medium mit einem pH-Wert größer als fünf. Oberhalb des „point of zero charge“, also dem Punkt auf der pH-Skala an dem die Oberfläche des Polystyrolpartikels neutral ist, weist Polystyrol eine negative Oberflächenladung auf (siehe blauer Ring). Entlang der Oberfläche lagern sich gegensätzlich geladene Ionen an, die durch Coulombkräfte an ihre Position gebunden sind. Diese Schicht wird Stern-Potential genannt und wird durch einen gelben Ring dargestellt. Daran anschließend befindet sich eine Schicht Ionen, die lockerer gebunden sind und sich bewegen können. Im Mittel sind aber erneut überwiegend gegensätzlich zur Oberfläche geladene Ionen in dieser Schicht. Diese Schale heißt Gouy-Chapman-Schale und ist im Bild durch eine violette Schattierung dargestellt. Die Grenze zwischen diesen beiden Schalen ist das Zeta Potential (im Bild durch eine gestrichelte Linie dargestellt).

Da das Zeta Potential genau lokalisiert ist und für Messungen am besten zugänglich ist, hat es sich historisch durchgesetzt, dass dieses zum Vergleich der Oberflächenladungen der Materialien benutzt wird. An diese Ionenschichten schließen sich alternierend weitere Schichten von Ionen mit gegensätzlicher Ladung an. Die Ladungsträgerkonzentration und Bindung zur Oberfläche fällt jedoch schnell mit größer werdendem Abstand zur Oberfläche ab.

Nähern sich zwei Materialien mit demselben Potential-Vorzeichen einander an, stoßen sich die gleich geladenen Ionen-Schichten gegenseitig ab. Da nur die Oberflächenladung und die erste daran anschließende, fest gebundene Ionenschicht dabei berücksichtigt werden, spricht man von den Kräften der elektrochemischen Doppelschicht (englisch: Double-Layer-Forces).^{151,152}

Eine weitere Kraft, die in Flüssigkeiten auftreten kann, ist die hydrophobe, beziehungsweise hydrophile Kraft. Kommen zwei hydrophobe Materialien, die von wässriger Lösung umgeben sind, miteinander in Kontakt, wird es durch hydrophobe Kräfte erschwert, ihren Kontakt wieder zu trennen. Das liegt daran, dass die Grenzflächenenergie zwischen den Materialien und der wässrigen Lösung größer ist als die zwischen den beiden Materialien. Beim Trennen der Kontaktflächen voneinander muss diese Differenz der Grenzflächenenergien daher zusätzlich aufgebracht werden.



Dieser Effekt kann weniger stark auch zwischen hydrophoben und hydrophilen Materialien auftreten, je nach Hydrophobizität beziehungsweise Hydrophilizität der beiden Materialien.¹⁵³ Zwei hydrophile Materialien stoßen sich hingegen aus denselben Gründen voneinander ab, wenn sie sich in wässriger Lösung befinden.

Wenn Probe und Spitze entsprechend sorgfältig gewählt und eventuell vorbereitet werden, können mit einem AFM nahezu alle Kräfte gemessen werden, die zwischen zwei Materialien oder Molekülen auftreten können. Abhängig von Spitzen- und Probenmaterial werden so auch magnetische oder elektrische Wechselwirkungen beobachtet.¹⁵⁴ Selbst chemische Bindungen zwischen Spitze und Probe können beobachtet werden, wenn beispielsweise ein Reagenz am Cantilever anstelle der Spitze befestigt wird.



2.2 Kontaktmechanik

2.2.1 Modelle zur Beschreibung der Kontaktmechanik

Zur quantitativen Abschätzung der wechselwirkenden Kräfte ist es unumgänglich, die Kontaktfläche zwischen beiden Materialien zu kennen. Hierfür werden verschiedene Kontaktmodelle verwendet, die in Abhängigkeit der Proben-Geometrie, wirkenden Kräfte und verwendeten Materialien zu wählen sind.

Das klassische Kontaktmodell ist das Hertz-Modell.¹⁵⁵ Dieses Modell benutzt ein effektives Elastizitätsmodul, welches aus den Elastizitätsmodulen von Probe und Oberfläche berechnet wird. Damit wird ermittelt, wie groß die Kontaktfläche von einer sphärischen Probe, die in eine Oberfläche eindringt, ist. Weiterhin wird angenommen, dass sich die Kraft gleichmäßig auf diese Kontaktfläche verteilt und dass keine adhäsiven Kräfte zwischen beiden Materialien bestehen. Sneddon erweiterte dieses Modell auf diverse Geometrien.^{156,157} Johnson, Kendall und Roberts entwickelten 1971 das nach Ihnen benannte JKR-Modell.¹⁵⁸ Zusätzlich zum Hertz-Modell werden dabei adhäsive Kräfte innerhalb der Kontaktfläche berücksichtigt, wodurch die Probe bei Zugkräften durch attraktive Kräfte verformt werden kann.

In dem nach seinen Entwicklern benannten Derjaguin-Müller-Toporov-Modell (DMT-Modell) ist die Verformung der Materialien analog zum Hertz-Modell. Der Unterschied der beiden Modelle besteht darin, dass zusätzlich zur Kontaktfläche noch ein Ring um den Kontaktbereich berücksichtigt wird, in dem zusätzliche, langreichweitigere Wechselwirkungen auftreten.

Eine Verallgemeinerung dieser Modelle wurde 1992 von Maugis-Dugdale vorgestellt.¹⁵⁹ Es vereint das DMT-Modell und das JKR-Modell mit Hilfe eines Kontrollparameters. Für große Werte konvergieren die Ergebnisse für Eindringtiefe, Kontaktradius und für die wirkenden Kräfte gegen die des JKR-Modells, für kleine Werte entsprechend in Richtung des DMT-Modells.¹⁶⁰

In der vorliegenden Arbeit wurden vorwiegend Partikel mit einem Durchmesser von 100 nm oder mehr untersucht. Im Vergleich zu Cantilever-Spitzen mit Durchmessern von typischerweise 10 nm können die Partikel als groß angesehen werden, weswegen das JKR-Modell für weitere Berechnungen gewählt wurde. Der Kontaktradius a wird im JKR-Modell berechnet durch:¹⁵⁸

$$a^3 = \frac{3r_p}{4E_{eff}} \cdot \left(F_n + 2F_{adh} + 2\sqrt{F_n \cdot F_{adh} + F_{adh}^2} \right), \quad (1)$$

wobei r_p für den Partikelradius steht, E_{eff} für den effektiven Elastizitätsmodul, F_n für die Normalkraft, die den Partikel gegen die Oberfläche drückt und F_{adh} für die Adhäsionskraft zwischen Partikel und Probe. Der effektive Elastizitätsmodul ist eine



Kombination aus beiden beteiligten Materialien, in diesem Fall für Polystyrol und Siliziumdioxid

$$E_{eff} = \left[\frac{1-\nu_{PS}^2}{E_{PS}} + \frac{1-\nu_{SiO_2}^2}{E_{SiO_2}} \right]^{-1}. \quad (2)$$

Dabei stehen ν_{PS}, ν_{SiO_2} für die jeweiligen Poissonzahlen von Polystyrol beziehungsweise Siliziumdioxid und mit E_{PS}, E_{SiO_2} wird das jeweilige Elastizitätsmodul bezeichnet. Die Kontaktfläche A wird anschließend über den Kontaktradius a berechnet:

$$A = \pi \cdot a^2. \quad (3)$$



2.2.2 Reibung auf der Nanometerskala

Als Reibung wird die Hemmung von zwei miteinander in Kontakt stehenden Oberflächen bezeichnet, die sich relativ zueinander bewegen. Bereits Leonardo da Vinci (1452-1519) untersuchte das physikalische Phänomen der Reibung. 200 Jahre später beschrieb Guillaume Amontons (1663-1705) zwei inzwischen nach ihm benannte Gesetze zum Thema Reibung:¹⁶¹

1. Die Reibungskraft ist unabhängig von der Ausdehnung der Reibfläche zwischen den beiden Materialien.
2. Die Reibungskraft ist proportional zur Kraft, die beide Materialien gegeneinander drückt.

Diese Gesetze entstanden durch empirische Beobachtung und inzwischen wurden einige Ausnahmen entdeckt. Die zunächst schwer nachvollziehbare Behauptung in Gesetz 1 lässt sich dadurch begründen, dass die reale Kontaktfläche für starre Materialien hauptsächlich von der Rauigkeit abhängt, weil sich die beiden Oberflächen nur in wenigen Punkten berühren und nicht von der Gesamtfläche. Als Bezeichnung für die Untersuchung von Reibung, Verschleiß und Schmiermitteln hat sich der Begriff Tribologie durchgesetzt, der erstmals 1966 verwendet wurde.¹⁶²

Bei der Reibung wird grundsätzlich zwischen Haftreibung, Gleitreibung und Rollreibung unterschieden. Die Haftreibung ist der Widerstand, der überwunden werden muss, um ein Material gegenüber einem anderen zu bewegen, wenn sich beide in Ruhe befinden. Die Gleitreibung ist meistens kleiner als die Haftreibung und bezeichnet den Widerstand, der überwunden werden muss, um diese Relativbewegung aufrecht zu erhalten. Wird beispielsweise eine Masse mit einer Feder verbunden, an welcher diese mit einer passenden, konstanten Geschwindigkeit über eine Oberfläche gezogen wird, so lässt sich eine sogenannte Stick-Slip-Bewegung beobachten. Das rührt daher, dass die Feder langsam gespannt wird, bis die Kraft ausreichend groß ist, um die Haftreibung zu überwinden. Wenn die Haftreibung überwunden wurde, ist die Zugkraft der Feder stärker, als die von der Gleitreibung entgegengesetzte Kraft und die Masse bewegt sich schneller als die Feder nachgespannt wird. Dadurch verringert sich die Kraft, die die Feder aufbringt und die Masse bleibt wieder stehen, bis die Feder erneut weit genug gespannt wurde, um die Haftreibung zu überwinden. Dieses Reibungsverhalten konnte auch mit einem AFM auf der Nanometerskala nachgewiesen werden.¹⁶³

Für makroskopische Objekte ist bei einer geeigneten Form und je nach Angriffswinkel und -Punkt der Kraft, die Rollreibung meist kleiner als die Gleitreibung. Auf die Untersuchungen zur Gleitreibung und Rollreibung bei Nanopartikeln wurde bereits in der Einführung in Kapitel 1.4 genauer eingegangen. An dieser Stelle sei daher nur erwähnt, dass es erste Modelle und Experimente zu diesem Thema gibt, aber noch nicht abschließend geklärt werden konnte, wann die Rollreibung von Nanopartikeln kleiner wird als die Gleitreibung.



Während die Reibung von makroskopischen Objekten meist nicht von der Kontaktfläche abhängig ist, ist die Reibungskraft zur Kontaktfläche zwischen den beiden Oberflächen bei Objekten auf der Nanometerskala proportional:^{164,165}

$$F_{fric} = \tau \cdot a \quad (4)$$

Diese Formel ist bekannt von intermolekularen Scherungen zwischen zwei Gitterebenen im Festkörper. Dabei steht F_{fric} für die Reibungskraft, a für die Kontaktfläche und τ für den intermolekularen Schermodul. Dieser Schermodul ist eine Materialkonstante und lässt sich im Falle von zwei verschiedenen Materialien aus diesen Beiden berechnen. In Kapitel 4.1.3 wird darauf noch näher eingegangen.



2.3 Das Rasterkraftmikroskop

Die Abbildung kleinster Strukturen mit Hilfe eines optischen Mikroskops ist durch Beugungseffekte begrenzt, wie Ernst Abbe 1873 gezeigt hat.¹⁶⁶ Durch höhere Aperturen und kürzere Wellenlängen kann man inzwischen immer kleinere Strukturen abbilden. Besonders kurze Wellenlängen haben beispielsweise Röntgenstrahlung oder Elektronen, gemäß de Broglies Theorie zu Materiewellen.

Ein anderer Ansatz, um kleinste Strukturen im Bereich der Nanometerskala abzubilden besteht darin, die Wechselwirkung lokal zu beschränken und zu detektieren, indem eine Sonde kontrolliert in sehr kleinem Abstand über die zu untersuchende Oberfläche geführt wird. Auch dafür werden unter anderem Elektronen genutzt, beispielsweise bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein fokussierter Elektronenstrahl über die Probe gerastert. Die Wechselwirkung der eingestrahnten Elektronen mit der Probe werden detektiert, am häufigsten anhand der ausgelösten Sekundärelektronen.

Methoden, bei denen eine Messsonde jeglicher Art über eine Probe gerastert wird, werden unter der Bezeichnung Rastersondenmikroskopie zusammengefasst, deren bekanntester Vertreter das 1981 erfundene Rastertunnelmikroskop ist.¹⁶⁷ Dabei rastert eine elektrisch leitende Spitze, in geringem Abstand zu einer ebenfalls elektrisch leitenden Oberfläche, diese ab. Durch den Tunneleffekt kann bei einer angelegten Spannung zwischen Spitze und Probe ein Tunnelstrom gemessen werden. Solange Spitze und Probe sich nicht in Kontakt befinden besteht eine Potentialbarriere, die nur durch tunnelnde Elektronen überwunden werden kann. Da die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell vom Abstand zwischen Spitze und Probe abhängt, kann der Tunnelstrom, unter Berücksichtigung der Zustandsdichte, als sehr genauer Indikator für die Höhe der Spitze über der Probe genutzt werden. Die Position der Sonde kann dabei mit piezoelektrischen Keramiken subnanometergenau geregelt werden. Eine Steuerelektronik sorgt dafür, dass der Tunnelstrom möglichst konstant bleibt, während die Oberfläche Zeile für Zeile abgerastert wird. Dafür wird eine nötige Höhenänderung durchgeführt, die gespeichert werden kann und welche demzufolge dem Höhenprofil der untersuchten Oberfläche entspricht. Auf diese Art kann ein Rastertunnelmikroskop atomare Auflösung erreichen.¹⁶⁸

1985 entwickelten Binnig, Quate und Gerber analog zur Technik des Rastertunnelmikroskops das Rasterkraftmikroskop. Anstelle eines Tunnelstroms werden die Kräfte detektiert die auf eine Sonde, meist eine Spitze mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern, wirken. Diese Sonde befindet sich am Ende einer Art Feder, die sich durch die auftretenden Kräfte verbiegt. So können auch nicht-leitende Materialien untersucht werden. Daneben gibt es die optische Rasternahfeldmikroskopie. Dabei wird eine Nahfeldsonde verwendet, die typischerweise in einem Abstand von 20 nm bis

100 nm über die Oberfläche der Probe rastert. Dadurch wird der Bereich der optischen Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze beschränkt und so die Auflösung erhöht.



2.3.1 Funktionsprinzip des Rasterkraftmikroskops

Ein AFM rastert die Probenoberfläche mit Hilfe eines sogenannten Cantilevers bzw. Biegebalkens ab, an dessen Ende eine feine Spitze mit einem Radius von üblicherweise 5 nm bis 20 nm ist. Diese Messspitze wird, so wie der gesamte Cantilever, meistens aus Siliziumnitrid, Siliziumdioxid oder Silizium hergestellt. Der Cantilever ist ein Balken, der üblicherweise wenige hundert μm lang, einige μm breit, aber nur wenige μm dick ist.

Die Kräfte, die zwischen Spitze und Oberfläche wirken, verbiegen den Cantilever entsprechend ihrer Stärke gemäß dem hookeschen Gesetz:

$$F = k \cdot z \quad (5)$$

wobei k die Federkonstante des Cantilevers, z die Strecke der Verbiegung und F die wirkende Kraft ist. Wie bei einem optischen Hebel wird ein Laserstrahl auf das Ende des Cantilevers fokussiert und von dort aus auf eine Photodiode reflektiert, um die Auslenkung des Biegebalkens zu detektieren (siehe Abbildung 5).¹⁶⁹

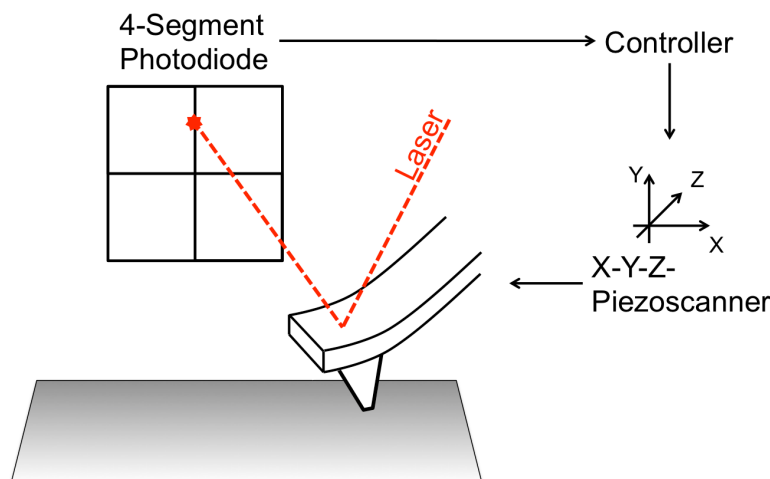


Bild 5: Schematische Darstellung eines typischen Rasterkraftmikroskops. In diesem Beispiel wird der Cantilever (bei einigen AFMs auch die Probe) mit Hilfe eines 3-Wege Piezoscanners über die Oberfläche gerastert. Ein Laserstrahl wird so eingestellt, dass er auf der Rückseite des Cantilevers gegenüber der Spitze reflektiert wird. Die Photodiode wird zu Beginn der Messung so eingestellt, dass der reflektierte Strahl auf das Zentrum dieser, in vier Bereiche segmentierten, Photodiode trifft. Dazu wird die Photodiode selbst verschoben, bis die Differenzen der Spannungen aus den beiden horizontalen und vertikalen Segmenten jeweils Null sind. Wenn sich der Cantilever verbiegt, wird Winkel und Position, unter dem der Laser auf den Cantilever trifft, geändert und auf der Photodiode durch eine Positionsänderung des Laserspots detektiert.

Die Photodiode besteht meist aus vier Segmenten, wodurch die vertikale und laterale Position des Laserspots auf der Diode, anhand der Differenz der Summe der Spannungen jeweils zweier Segmente bestimmt werden kann.

A	B	Vertikale Laserposition: $(A+B) - (C+D)$
C	D	Horizontale Laserposition: $(A+C) - (B+D)$

Damit können kleinste horizontale und vertikale Auslenkungen des Cantilevers detektiert und so Kräfte mit Pikonewton-Genauigkeit bestimmt werden.



2.3.2 Messmodi der Rasterkraftmikroskopie

Das AFM kann in verschiedenen Messmodi betrieben werden. Der einfachste Modus ist der Kontaktmodus mit konstanter Kraft (englisch: constant force mode). Dabei rastert die Spitze des Cantilevers mit einer definierten Kraft im permanenten, physischen Kontakt zur Probe über die Oberfläche. Während die Spitze linienweise mit Hilfe von Piezostellelementen über die Oberfläche geführt wird, wird die Verbiegung des Cantilevers gemessen und konstant gehalten. Der Controller regelt dazu anhand des Photodioden-Signals den Anpressdruck der Messspitze permanent nach, um den Laserspot möglichst konstant in seiner Position auf der Photodiode und so den Cantilever auf einer konstanten Auslenkung, respektive Kraft, zu halten. Die notwendigen Bewegungen des Z-Piezoes entsprechen folglich dem Höhenprofil der (homogenen) Probe.

Analog dazu wird beim Kontaktmodus mit konstanter Höhe, die Auslenkung des Z-Piezoes nicht reguliert. Durch die abstandsabhängigen Kräfte zwischen der Spitze des Cantilevers und der Probenoberfläche ändert sich die Verbiegung des Cantilevers entsprechend der Topographie der Probe. Über das Signal der Photodiode wird auf die Verbiegung des Cantilevers und damit auf das Höhenprofil der Probe geschlossen.

Bei dynamischen Messmethoden wird der Cantilever zur Oszillation bei seiner Resonanzfrequenz angeregt. Dadurch schwingt die Messspitze sinusförmig mit einer von der Anregung abhängigen, freien Amplitude. Bei einer Annäherung zwischen Spitze und Probenoberfläche berührt die Messspitze die Probe am unteren Umkehrpunkt, wodurch die Amplitude gedämpft wird. Die Dämpfung der Amplitude auf einen vorgegebenen Wert kann dabei als der Parameter gewählt werden, über den, analog zur Verbiegung im Kontakt-Modus, die Topographie der Probe bestimmt werden kann. Dieser Modus wird intermittierender Kontaktmodus oder auch Tapping-Modus genannt, weil die Messspitze die Probe nur am Umkehrpunkt der Schwingung berührt. Dadurch wird die laterale Kraft, die die Spitze auf die Probe ausübt, gegenüber dem Kontakt-Modus, in dem die Spitze im permanenten Kontakt lateral über die Oberfläche geführt wird, reduziert. Daher eignet sich dieser Modus besonders gut für sensible Materialien, wie beispielsweise biologische Proben oder Polymere.

Um noch weniger Kraft mit der Messspitze auf die Probe auszuüben, kann auch gänzlich ohne eine Berührung der Probe gemessen werden. Dazu kann die Dämpfung der Schwingung durch langreichweitige Kräfte genutzt werden. Beide Messmethoden können außerdem nicht nur über die Amplitudenänderung geregelt werden, sondern auch über die Verschiebung der Resonanzfrequenz der Schwingung.

Um die mechanischen Eigenschaften der Proben noch genauer zu untersuchen, eignen sich Kraft-Abstands-Kurven.⁷⁷⁻⁸⁰ Dabei wird der Cantilever punktuell an die



Probenoberfläche angenähert (ohne Rasterbewegung), während seine Verbiegung aufgezeichnet wird. Abbildung 6 zeigt den schematischen Verlauf einer Kraft-Abstands-Kurve.

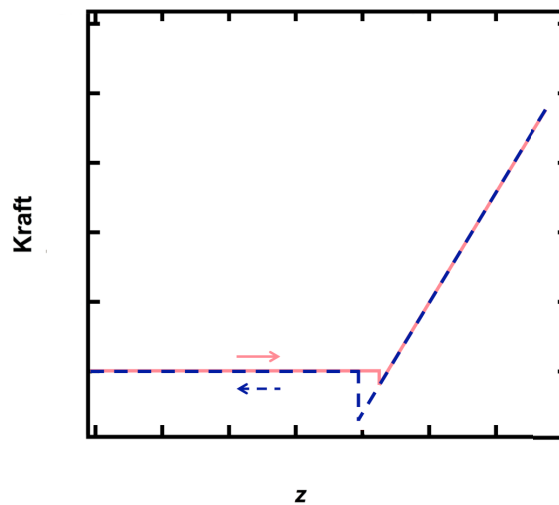


Bild 6: Schematischer Verlauf einer Kraft-Abstands-Kurve. Die hellrote Linie zeigt den Annäherungsteil der Kurve, die Messspitze nähert sich kontinuierlich an die Oberfläche an, bis der Kraftgradient größer wird als die Federkonstante, so dass die Messspitze in Kontakt zur Oberfläche gezogen wird. Während der Cantilever weiter auf die Probe zu bewegt wird, verbiegt er sich in entgegengesetzte Richtung durch die repulsiven Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche. In dunkelblau gestrichelt ist der Rückweg dargestellt. Am Umkehrpunkt bei Erreichen der maximalen Kraft zwischen Messspitze und Probe, wird der Cantilever wieder zurückgezogen. Die Spitze bleibt beim Rückweg länger in Kontakt zur Probenoberfläche, durch deren Adhäsion. Der Abstand zwischen dem Minimum der Rückweg-Kurve und der Nulllinie entspricht der Adhäsion.

Der Cantilever ist zu Beginn der Messung so weit von der Probe entfernt, dass er keine Verbiegung aufweist. Wenn er sich der Probe nähert (hellrote Kurve), kann er durch repulsive Kräfte abgestoßen oder durch attraktive Kräfte angezogen werden. Wenn während der Annäherung ein Punkt erreicht wird, an dem der Kraftgradient durch die attraktiven Kräfte größer wird als die Federkonstante des Cantilevers, wird dessen Spitze in Kontakt zur Oberfläche gezogen. Wenn der Z-Piezo den Cantilever weiter auf die Oberfläche zu bewegt, führt die repulsive Pauli-Abstoßung dazu, dass sich der Cantilever immer stärker in entgegengesetzte Richtung verbiegt. Wenn weder Spitze noch Probe elastisch deformierbar sind und auch keine plastische Deformation erfolgt (bis zur eingestellten Maximalkraft), kann anhand der Steigung der Kraft-Abstands-Kurve die Sensitivität kalibriert werden: Die Sensitivität ist ein Faktor zur Umrechnung der Änderung des Signals der Photodiode, gemessen in Volt (hervorgerufen durch eine Verschiebung des Laserspots auf der Diode), in eine Auslenkung des Cantilevers in Nanometer. Da dieser Wert abhängig von der exakten Position des Laserspots auf dem Cantilever ist, muss er bei jeder Änderung der Justage oder einem Cantileverwechsel neu ermittelt werden. Ist die Oberfläche kompressibel, dann weicht die Kurve von der Geraden ab, da die Messspitze die Oberfläche verformt und ein Teil der Piezobewegung nicht zu einer direkten Verbiegung des Cantilevers und damit einer Änderung des Diodensignales führt.



Ist die voreingestellte Anpresskraft erreicht wird der Cantilever zurückgezogen (dunkelblaue, gestrichelte Kurve). Durch Adhäsionskräfte bleibt der Kontakt zwischen Probe und Spitze auch noch über den Nulldurchgang hinaus bestehen, bis die Zugkraft am Cantilever ausreicht, um die adhäsiven Kräfte die zwischen Messspitze und Probenoberfläche wirken, zu überwinden. Mit dieser Methode können daher Elastizität, Adhäsion und die dissipierte Energie quantifiziert werden, wenn der Cantilever zunächst auf einer hinreichend steifen Probe kalibriert wurde.

Eine Weiterentwicklung dieses Modus ist der Peak-Force-Tapping-Modus, der in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich angewandt wurde. Dabei wird der Cantilever sinusförmig deutlich unterhalb der Resonanzfrequenz angeregt, um so einzelne Kraft-Abstands-Kurven mit einer Frequenz im kHz Bereich (üblicherweise 1 kHz bis 2 kHz) aufzunehmen. Während die Kurven aufgenommen werden, rastert das AFM über die Oberfläche. An jedem Kontaktpunkt wird dabei die Spitze des AFMs an die Probe angenähert. Dadurch erhält man im Peak-Force-Tapping-Modus ein Topographiebild der Oberfläche und zusätzlich orts aufgelöste Materialeigenschaften.

Dieser Modus ist vergleichbar mit dem Tapping-Modus. Im Tapping-Modus ist die maximale Kraft, die auf die Oberfläche, beziehungsweise die Partikel, übertragen wird, jedoch weniger gut kontrollierbar. Denn während im Peak-Force-Tapping-Modus für jeden Punkt direkt auf die maximale Kraft zwischen Messspitze und Probe geregelt wird, wird im Tapping-Modus die Amplitude der Schwingung und damit die mittlere Kraft, über mehrere Schwingungen, auf den zuvor festgelegten Wert, gedämpft. Dadurch dauert es mehrere Schwingungszyklen, bis die Amplitude (und damit die übertragene Kraft) durch die Regelung angepasst wird.

Der entscheidende Vorteil für die hier vorliegende Arbeit ist daher, dass die maximale Kraft zwischen Spitze und Probe an jedem Messpunkt festgelegt werden kann. Dadurch kann man auf jeden Punkt des gesamten Scanbereiches dieselbe Kraft anwenden und gleichzeitig ein Topographiebild der Oberfläche aufnehmen. Dies erlaubt eine Manipulation der Partikel mit einer exakt definierten Kraft, während die Bildgebung des AFMs eine gleichzeitige Beobachtung der Partikelposition zulässt.



2.4 Nanomanipulation

Ein AFM kann nicht nur zur passiven Detektion von Kräften eingesetzt werden, sondern auch zur gezielten Manipulation von Objekten im Nanometerbereich (siehe Kapitel 1.2). Die naheliegendste Form der Manipulation ist die Lithografie. Dabei wird die Spitze im Kontakt-Modus mit einer, je nach Härte der Probe, ausreichend großen Kraft in einem vorgegebenen Muster über die Oberfläche bewegt, um so mechanisch Strukturen in einem Material zu erzeugen. Auf ähnliche Art können Nanopartikel bewegt werden. Die Cantilever Spitze schiebt dabei das Partikel, während sie über die Oberfläche „kratzt“. Möchte man die Kraft bestimmen, die nötig ist, um das Partikel zu bewegen, kann man dazu die Veränderung der Verbiegung des Cantilevers während des Manipulationsprozesses benutzen. Die schräge Flanke der Messspitze übt zusätzlich zur Kraft parallel zur Oberfläche eine Normalkraft auf das Partikel aus, die die Reibung erhöht.⁴² Um dieses Problem zu reduzieren, kann der Cantilever auch in einem definierten Abstand parallel zur Oberfläche bewegt werden. Berührt die Spitze das Partikel, kommt es nur zu einer geringeren Normalkraft. Allerdings besteht die Möglichkeit, dass sich der Cantilever so verbiegt, dass er über das Partikel gleitet, ohne es zu bewegen. Der Abstand der Spitze zur Oberfläche und die Federkonstante des Cantilevers müssen daher, in Abhängigkeit der Größe der Partikel und deren Adhäsion zur Oberfläche, sehr sorgfältig gewählt werden. Einen Überblick über die verschiedenen Manipulationstechniken und deren Unterschiede liefert Kapitel 1.2. .

Bei diesen Arten der Manipulation muss zunächst ein Bild der Oberfläche aufgenommen werden, um das Partikel zu finden und dann gezielt bewegen zu können. Nach dem Manipulationsvorgang benötigt man ein weiteres Bild, um das Resultat der Manipulation überprüfen zu können. Um eine größere Anzahl an Partikeln in kürzerer Zeit zu bewegen eignet sich der Peak-Force-Tapping-Modus. Dabei nimmt die Spitze des Cantilevers, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, an jedem Punkt der Oberfläche mit einer definierten Maximalkraft eine Kraft-Abstands-Kurve auf (siehe Bild 7).

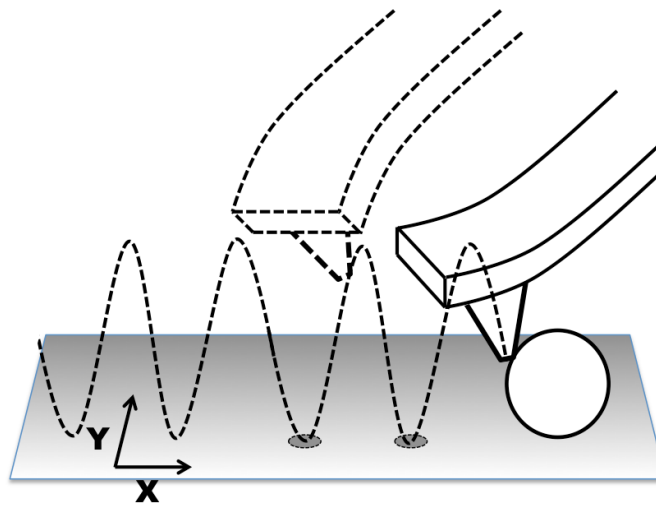


Bild 7:¹⁷⁰ Schematische Darstellung der Funktionsweise des Peak-Force-Tapping-Modus. Der Cantilever wird zeilenweise über die Oberfläche der Probe gerastert. Die Partikel werden dabei mehrfach getroffen. Der Abstand zwischen zwei Kontaktpunkten betrug bei den Messungen in dieser Arbeit 5 nm, der Durchmesser der Partikel 100 nm für eine übersichtlichere Darstellung wurde eine nicht maßstabsgetreue Darstellung gewählt.

Der Endpunkt dieser Kraft-Abstands-Kurve entspricht der maximalen Kraft, die von der Messspitze auf die Probe ausgeübt wird und zuvor als Sollwert eingestellt wurde. Durch sukzessives Erhöhen der Kraft nach jedem kompletten Scan des Oberflächenausschnitts, kann so dann auch die minimal nötige Kraft zum Bewegen der Partikel ermittelt werden. So können simultan mehrere Partikel auf einem Bildausschnitt schnell und effektiv manipuliert werden. Da die einzelnen Messkurven zur Erzeugung des Bildes genutzt werden, erhält man ein Bild der Probe schon während des Manipulationsvorganges. Die gemessene vertikale Kraft kann in eine laterale umgerechnet werden, wodurch letztendlich die Reibung zwischen Partikel und Probe ermittelt werden kann. Der exakte experimentelle Ablauf sowie das Modell zur Umrechnung der wirkenden Kräfte wird im Verlauf dieser Arbeit behandelt.



2.5 Epi- und Totalreflexionsfluoreszenzmikroskopie

Als fluoreszent werden Materialien bezeichnet, die, wenn sie mit Licht der entsprechenden Wellenlänge beleuchtet werden, Licht einer meist längeren Wellenlänge emittieren. Dieses Verhalten beruht darauf, dass die Elektronen der fluoreszenten Materialien durch das Licht in einen angeregten Zustand höherer Energie übergehen und anschließend beim Relaxieren die Energiedifferenz der beiden Zustände in Form von Photonen der entsprechenden Wellenlänge aussenden. Der Übergang erfolgt ohne Spinänderung und kann daher in weniger als einer Millisekunde wieder relaxieren. Erfolgt der Übergang mit Spinumkehr, dauert die Relaxation länger, in diesem Fall spricht man von Photolumineszenz.

Der grundsätzliche Aufbau eines Fluoreszenzmikroskops ähnelt weitestgehend dem eines Auflichtmikroskops (siehe Bild 8a). Die Lichtquelle wird über ein Spiegel- und Linsensystem durch das Objektiv auf die Probe fokussiert. Bei einer nicht monochromatischen Lichtquelle wird das Licht von den nicht benötigten Wellenlängen über Filter geblockt. Weil die Lichtleistung dadurch stark reduziert wird, werden nach Möglichkeit Laser als Lichtquelle eingesetzt. Das von dem Fluoreszenzfarbstoff emittierte Licht, wird zusammen mit dem reflektierten Anregungslicht mit einem Strahlteiler zur Kamera geleitet. Ein weiterer Filter vor der Kamera blockt das reflektierte Anregungslicht ab, so dass nur noch der Fluoreszenzanteil sichtbar ist.

Eine Weiterentwicklung dieser Methode der Fluoreszenzmikroskopie, die als Epifluoreszenzmikroskopie bezeichnet wird, ist die interne Totalreflexions-Fluoreszenzmikroskopie (TIRFM, aus dem Englischen: total internal reflection fluorescence microscopy). Dabei wird der Strahlteiler, der das Anregungslicht auf die Probe leitet, verkippt. Dadurch trifft der Lichtstrahl nicht mittig in das Objektiv weswegen er auch unter einem gegebenen Winkel auf die Probenoberfläche trifft. In Abhängigkeit der beiden Brechungsindizes der Materialien, üblicherweise das Glas als Probenträger und das wässrige Medium mit den darin gelösten Proben oder Partikeln, die untersucht werden sollen, gibt es gemäß dem snelliusschen Brechungsgesetz einen kritischen Winkel, ab dem Totalreflexion auftritt (siehe Bild 8b).

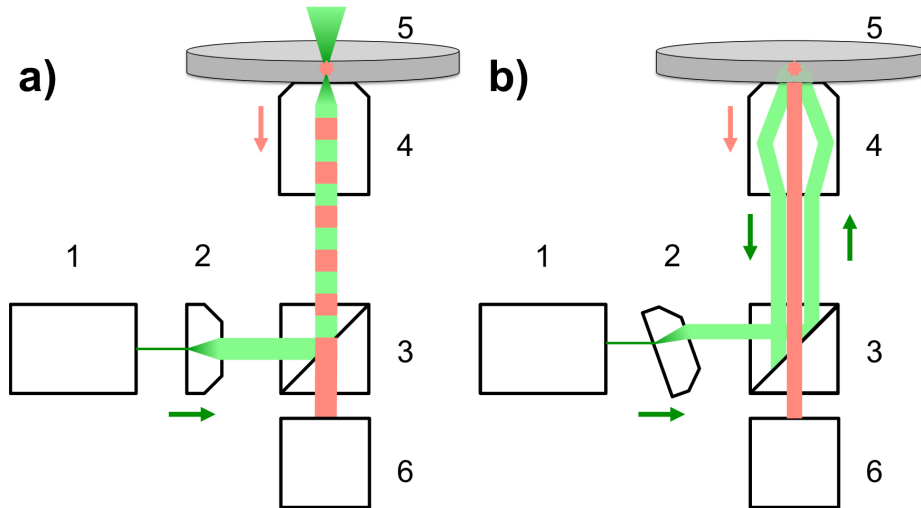


Bild 8: Strahlengang eines Epifluoreszenz-/TIRF-Mikroskops - a)/b). Das Licht eines Lasers (1) wird in einem Linsensystem (2) aufgeweitet und mit Hilfe von Spiegeln oder durch das Verschieben der Lichtleitfaser auf eine andere optische Achse gebracht (vergleiche a und b). Im Strahlteiler (3) wird das Laserlicht zunächst durch das Objektiv (4) auf die Probe (5) gelenkt. Die fluoreszierende Probe emittiert Licht mit einer längeren Wellenlänge. Im Strahlteiler (3) wird durch einen zusätzlich eingebauten Filter das Anregungslicht herausgefiltert, so dass nur das Fluoreszenzlicht von der Kamera (6) detektiert wird. b) Durch die Abweichung von der ursprünglichen optischen Achse trifft das Laserlicht nicht mittig auf das Objektiv. Dadurch trifft der Lichtstrahl unter einem gegebenen Winkel auf die Probe. Wenn die Dezentrierung und dadurch der Winkel entsprechend groß werden, wird das Licht am Übergang zur Probe totalreflektiert. Es bildet sich ein evanescentes Feld in der Probe, das exponentiell mit der Entfernung abfällt. Dadurch werden nur die ersten 100 nm bis 200 nm der Probe erkennbar angeregt. Der Strahlengang im weiteren Verlauf ist analog zu Teil a, der Filter muss allerdings von hoher Qualität sein, da das reflektierte Laserlicht nahezu vollständig in den Strahlteiler gelangt und das Fluoreszenzlicht im Gegensatz dazu sehr schwach ist.

Auf Grund von Quanteneffekten breitet sich dennoch eine evaneszente Welle in der Probe aus. Die Stärke des Feldes fällt exponentiell ab, wodurch üblicherweise nur die ersten 100 nm bis 200 nm der Probe ausreichend zur Fluoreszenz angeregt werden. Dadurch ist es möglich in Z-Richtung kleinere Auflösungen zu bekommen als es das Abbe-Limit erwarten lässt.

Gemäß dem snelliusschen Brechungsgesetz¹⁷¹ beträgt der kritische Winkel für die Totalreflexion mit einem Brechungsindex $n_1 = 1,52$ für das Mikroskopiedeckglas¹⁷¹ und $n_2 = 1,33$ für Wasser¹⁷¹ :

$$\varphi = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) = 61^\circ. \quad (6)$$

Damit der Lichtstrahl unter einem Winkel von $\varphi = 61^\circ$ aus dem Objektiv austreten kann, benötigt man daher ein Objektiv mit einer numerischen Apertur A größer als:

$$A = n \sin(\alpha) \quad (7)$$

Da α der Öffnungswinkel des Objektives, gemessen von der Mittelsenkrechten ist, muss dieser mindestens gleich groß wie der kritische Winkel $\varphi = 61^\circ$ sein. Das verwendete Immersionsöl, Immersol 518 F fluoreszenzfrei (Carl Zeiss AG, Jena, Deutschland), hat einen Brechungsindex von $n = 1.51$. Daraus ergibt sich eine numerische Apertur von mindestens $A = 1,32$ als Anforderung an das zu verwendende Objektiv.



2.6 Konfokalmikroskopie

Bei einem Konfokalmikroskop rastert der Lichtspot die Probenoberfläche Punkt für Punkt und Zeile für Zeile ab. Bei einem normalen optischen Mikroskop wird ein größerer Bildbereich gleichzeitig beleuchtet. In einem Konfokalmikroskop wird der Laser hingegen auf einen kleinen Punkt fokussiert. Das zurückgestreute- oder das Fluoreszenzlicht wird dann für diesen Punkt gespeichert. Eine Lochblende in der Bildebene des optischen Weges, schließt das Licht im Randbereich aus, so dass nur die scharf abbildenden Strahlen aus dem Zentrum auf die Probe treffen (siehe Bild 9).

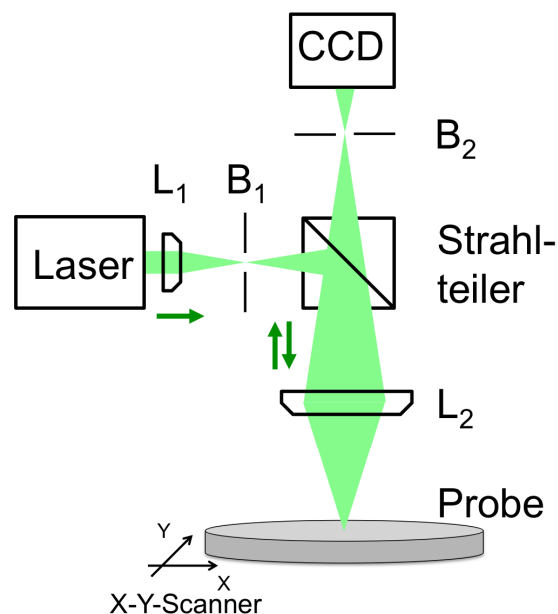


Bild 9: Schematischer Aufbau eines Konfokalmikroskops. Zur Beleuchtung wird üblicherweise wegen der hohen Intensität ein Laser verwendet. Durch die Linse L_1 wird das Licht fokussiert und in der Fokusebene wird mit einer Lochblende B_1 (optional) das Streulicht abgedeckt. Über einen Strahlteiler und eine Linse L_2 wird das Licht auf einen Punkt der Probe fokussiert und anschließend nach einer weiteren Lochblende B_2 mit einer CCD Kamera detektiert. Die zweite Lochblende ist das Hauptmerkmal eines Konfokalmikroskops, weil durch diese alle Lichtstrahlen, die nicht im Fokuspunkt und in der Fokusebene liegen herausgefiltert werden.

Auf diese Art wird immer nur ein Ausschnitt der Probe beleuchtet. Dadurch erhält man nie ein komplettes Bild der Probe zur gleichen Zeit, aber durch das Ausschließen der Bereiche außerhalb des Fokus wird der Kontrast, sowie die laterale und vertikale Auflösung erhöht.¹⁷² Durch die Lochblende geht ein gewisser Anteil an Beleuchtungsintensität verloren, weswegen man üblicherweise höhere Lichtintensitäten für die Konfokalmikroskopie benötigt. Daher wird als Lichtquelle häufig auf Laser zurückgegriffen. Auf diese Art kann jedoch das Rayleigh-Kriterium umgangen werden: Bei einer Lichtquelle die wegen ihrer kleinen räumlichen Ausdehnung als punktförmig angenommen werden kann, entsteht an der begrenzenden Öffnung der Linse Beugung. Dadurch wird in der Bildebene ein Intensitätsmaximum erzeugt von dessen Zentrum sich radialsymmetrisch Maxima und Minima abwechseln. Zwei benachbarte



Lichtquellen können daher nur voneinander unterschieden werden, wenn deren Abstand mindestens dem Abstand des ersten Minimums zum Beugungszentrum entspricht. Gerade bei fluoreszierenden Proben mit vielen Lichtquellen, kann so der Kontrast erhöht werden, da nur die Information des beleuchteten Punktes gespeichert wird und so ein Fluoreszenzpartikel die Umgebung nicht überstrahlt. Die Bildraasterung kann darüber hinaus bei geeigneten Materialien auch dreidimensional erfolgen. Die Größe der Lochblende bestimmt dabei auch die Tiefenschärfe.



3. Materialien

3.1 Homogene Deposition von Polystyrol-Nanopartikeln

Als Substrat für die Messungen wurde ein rückseitig polierter, p-dotierter Silizium(100) Wafer des Typs „particle monitor“ mit einem Durchmesser von 12 Zoll (etwa 30 cm) von der Firma WaferNet (San Jose, CA, USA) verwendet. Es gilt zu beachten, dass durch die Passivierung die obersten Atomlagen des Wafers zu Siliziumdioxid oxidiert sind. Wird die Oxidschicht, beispielsweise durch Säuren entfernt, bildet sich durch die Umgebungsluft nach wenigen Minuten erneut eine Siliziumdioxidschicht. Zur einfacheren Handhabung, wurde der Wafer in etwa 1,5 cm breite und ebenso lange Rechtecke geschnitten (siehe Bild 10). Dazu wurde an einer Kante des Wafers mit einem Diamantschneider eine kleine Kerbe eingekratzt. Anschließend wurde an diesem Defekt ein Metalldraht mit einem Durchmesser von etwa 3 mm unter den Wafer gelegt. Durch Aufbringen von Druck, auf beiden Seiten entlang des Schnittes, brach der Wafer, ausgehend von der zuvor eingeritzten Beschädigung, entlang der Achse des Kristallgitters. Auf diese Weise erhält man eine gerade und saubere Bruchkante. Dieser Vorgang wird noch einmal in Längsrichtung wiederholt, um einen Streifen zu erhalten, der dann durch mehrmaliges Ritzen und Brechen in Querrichtung, in Rechtecke unterteilt werden kann.

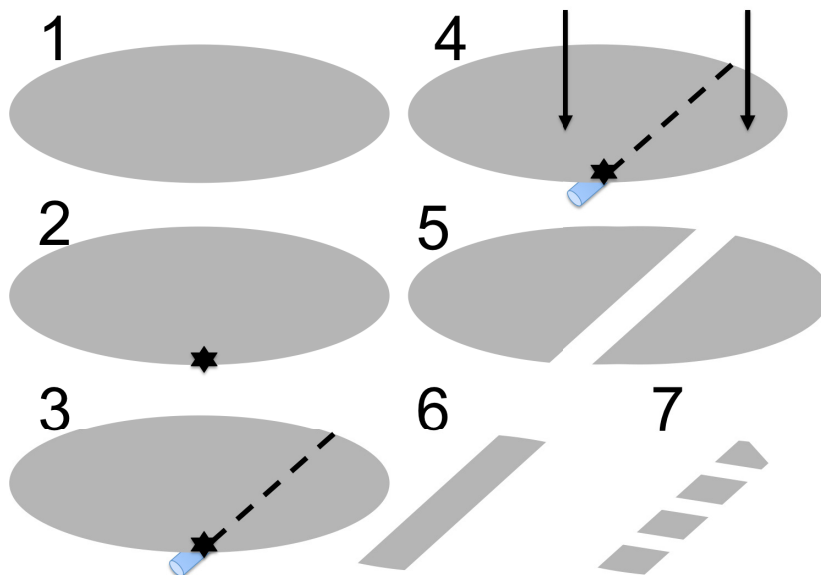


Bild 10: Ablauf der Waferpräparation. Der kreisförmige Wafer hat einen Durchmesser von etwa 30 cm (12 Zoll). Mit einem Diamantschneider wird eine Ecke an der Oberfläche eingeritzt. Anschließend wird ein dünnes Objekt, beispielsweise ein Draht, unter diesen Defekt gelegt. Durch gleichzeitigen Druck links und rechts des Drahtes bricht der Wafer entlang eines Risses, der sich, entlang der Kristallachse, beginnend am Einschnitt, ausbreitet. Dieser Vorgang wird wiederholt, so dass ein Streifen entsteht. Im 90° Winkel zur vorherigen Schnitt-Richtung wird der Streifen nach derselben Methode in Quadrate geteilt.



Die Oberfläche der Waferstücke wurde anschließend mit Milli-Q Wasser (Reinstwasser) aus einer Milli-Q Integral-3 Anlage (Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) und Ethanol (Emsure, pro analysi Qualität, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) abwechselnd (in der Reihenfolge: Wasser, Ethanol, Wasser) gereinigt und anschließend mit Stickstoff trocken geblasen. Es wurden darüber hinaus keine weiteren Oberflächenbehandlungen vorgenommen, so dass die Siliziumdioxid-Oberflächenschicht erhalten blieb. Als Testpartikel wurden Polystyrol-Nanopartikel „Nanobead NIST Traceable Particles Standard, 100 nm“ (Polysciences Inc, Warrington, PA, USA) mit einem Durchmesser von $102,7 \text{ nm} \pm 1,3 \text{ nm}$ verwendet. Die ursprüngliche Partikellösung wurde mit Ethanol im Verhältnis 1 : 1000 (Partikellösung : Ethanol) weiter verdünnt. Mit Hilfe eines Vortex Mixers, Genie I (Scientific Industries Inc., Bohemia, NY, USA), wurde die Lösung für 1 Minute vermischt. Ein Tropfen dieser Lösung mit einem Volumen von $100 \text{ } \mu\text{l}$ wurde jeweils auf eines der Waferstücke aufgebracht. Die Probe wurde während der Verdampfungszeit von 30 Minuten auf einem Spincoater, WS-400B-6NPP-LITE (Laurell Technologies Corporation, North Wales, PA, USA), mit 400 U/min rotiert. Dadurch war die Verteilung der Partikel innerhalb des flüssigen Anteils des Tropfens homogener, als bei einer Trocknung ohne Rotation. Dieses Vorgehen wurde im Rahmen einer Messreihe (siehe Anhang, Kapitel 7.1) als Dasjenige identifiziert, bei dem die Partikelverteilung am besten den Anforderungen entsprach. Die Anforderungen waren, möglichst viele, separierte Partikel zu erhalten. Zur Manipulation wurden einzelne Partikel benötigt, die noch mindestens ein Partikel oder ein Partikelcluster als Bezugspunkt im Umkreis von wenigen μm hatten. Dies ist nötig, um die Relativbewegungen des Einzelpartikels gegenüber dem Fixpunkt vom thermischen Drift der gesamten Probe unterscheiden zu können.



3.2 Homogene Deposition von Fluoreszenzpartikeln

In weiteren Versuchen wurde untersucht, ob ein von der Spitze des Cantilevers geschobenes Partikel rollt oder gleitet. Dazu wurde ein Versuchsaufbau mit Fluoreszenzpartikeln erdacht. Zum Feststellen der Bewegungsart benötigt man Partikel mit einer erkennbaren Inhomogenität auf der Oberfläche. Ideal geeignet sind Teilchen, die teilweise fluoreszieren. Auf diese Art kann man die erwarteten Bewegungsmuster unterscheiden (siehe Bild 11).

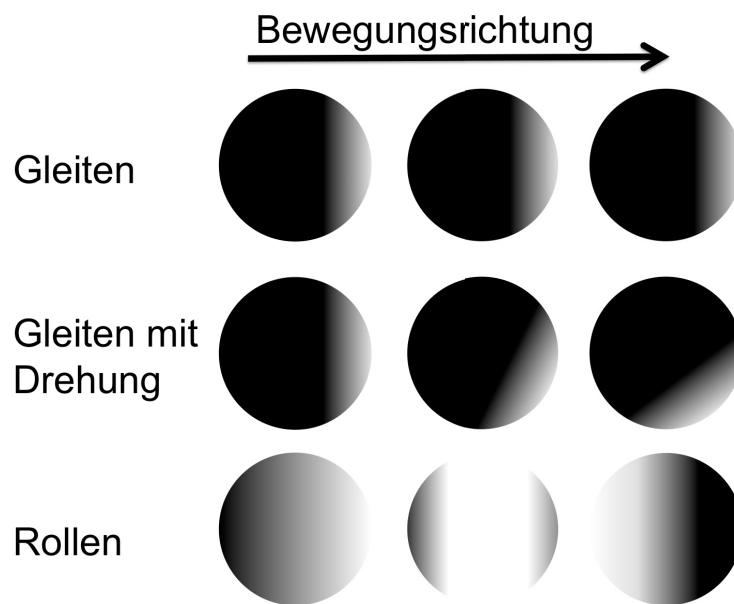


Bild 11:¹⁷³ Schematische Darstellung von gleitenden Partikeln, gleitenden Partikeln die sich während der Bewegung um die Z-Achse drehen und rollenden Partikeln. Wenn die Partikel über die Oberfläche gleiten, ohne Drehung, so sollte die Lage der fluoreszierenden Seite gleich bleiben. Bei einer Drehung ändert sich der Winkel des Überganges zwischen der fluoreszierenden und der gebleichten Seite. Das Verhältnis von fluoreszierender und dunkler Fläche bleibt jedoch gleich. Bei einem rollenden Partikel ist eine Zunahme des dunklen oder des fluoreszierenden Anteils zu erkennen.

Wenn die Kugel über die Oberfläche rollt, kann man einen Wechsel zwischen hell und dunkel beobachten, je nachdem ob gerade die fluoreszierende Seite der Partikel der Mikroskop-Kamera zugewandt ist oder nicht. Abhängig von der Geschwindigkeit der Rollbewegung und der Anzahl der Kamerabilder pro Sekunde, kann man ein Blinken oder ein langsames Zu- beziehungsweise Abnehmen der fluoreszierenden Fläche beobachten. Bei einer gleitenden Bewegung der Partikel über die Oberfläche wird der fluoreszierende Teil weder größer noch kleiner. Ein Drehen um die Z-Achse kann dabei anhand einer Drehung der fluoreszierenden Seite beobachtet werden. Ein Ablösen der Partikel von der Oberfläche kann dadurch erkannt werden, dass die Partikelränder unscharf und dunkler werden und schließlich verblassen. Durch die geringe Tiefenschärfe des Objektives, kann dieser Vorgang auch bei Epifluoreszenz-Messungen beobachtet werden. Partikel mit den gewünschten Eigenschaften sind in der geforderten Größe nicht kommerziell erhältlich. Für die Fluoreszenzexperimente wurden daher



COOH-Polystyrol-Fluoreszenzpartikel mit einem Durchmesser von circa 2 μm in der Farbe „Suncoast Yellow“ (Polysciences Europe GmbH, Eppelheim, Deutschland) verwendet. Unter einem konfokalen Laserscanning-Mikroskop wurden die Partikel so gebleicht (siehe Abschnitt 4.2.1), dass sie die gewünschte Inhomogenität in Form einer teilweisen Fluoreszenz, aufwiesen.

Analog zur Verteilung der Polystyrol-Nanopartikel müssen auch die Fluoreszenzpartikel möglichst homogen und einzeln über die Probe verteilt werden, damit sie separat manipuliert werden können. Dazu wurden 10 μl der Partikel Suspension mit 1 ml Milli-Q Wasser verdünnt und wieder mit Hilfe desselben Vortex-Mixers wie bei den Polystyrol-Nanopartikeln, für 1 Minute vermischt. Anschließend wurden Tropfen mit einem Volumen von jeweils 100 μl auf unbehandelte Präzisions-Deckgläser (LH26.1, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland) aufgebracht. Die so präparierten Proben wurden unter einem Abzug aufbewahrt, bis der wässrige Anteil vollständig verdampft war (üblicherweise ca. 3 Stunden).

Da von den Fluoreszenzpartikeln nur einzelne gezielt gebleicht wurden (siehe Abschnitt 4.2.1), war es in den späteren Messungen wichtig diese Partikel auf der Probe wiederzufinden. Technisch bedingt konnte das Objektiv des Mikroskops nicht gewechselt werden ohne die Probe zu entfernen und somit die aktuelle Position auf der Probe zu verlieren. Deswegen wurde bei allen Messschritten von Beginn an das Objektiv „Alpha Plan-Apochromat 63x/1,46 Oil Korr M27“ (Carl Zeiss AG, Jena, Deutschland) verwendet, welches auch für die Epifluoreszenz-Messungen verwendet wurde. Durch die vergleichsweise starke Vergrößerung kann jeweils nur ein ca. 100 μm x 100 μm großer Ausschnitt der Probe gleichzeitig gesehen werden. Um die gebleichten Partikel dennoch später unter dem AFM wiederzufinden wurden daher Markierungen in Form von Kreisen mit wenigen mm Durchmesser in die Rückseite des Deckträgers geritzt. Um Verschmutzungen des Immersionsöls, Beschädigungen am Objektiv und störende Partikel im Strahlengang zu vermeiden, wurde die Rückseite der Probe zudem anschließend vorsichtig mit Ethanol gereinigt. Mit einem Auflichtmikroskop mit 5-facher Vergrößerung wurden Bilder der markierten Stellen aufgenommen. Nach dem Bleichen konnten so die Muster der Partikelverteilung mit diesen Aufnahmen verglichen werden, was eine Orientierung auf der Probe und damit das Wiederfinden der gebleichten Partikel ermöglichte (siehe Kapitel 4.2.2).



3.3 Übersicht der Verwendeten Materialien

Immersionsöl	Immersol 518F	Carl Zeiss AG	Jena, Deutschland
Silizium Wafer	Particle monitor 12 inch	WaferNet	San Jose, CA, USA
Hochreines Wasser	Aus der Destillationsanlage: Milli-Q Integral 3	Merck KGaA	Darmstadt, Deutschland
Ethanol	Emsure, pro analysi Qualität	Merck KGaA	Darmstadt, Deutschland
Polystyrolpartikel	Nanobead NIST Traceable Particles Standard, 100 nm	Polysciences Inc.	Warrington, PA, USA
Fluoreszenzpartikel	Suncoast Yellow, 2 µm	Polysciences Europe GmbH	Eppenheim, Deutschland
Deckgläser	Präzisions-Deckgläser LH26.1	Carl Roth GmbH + Co. KG	Karlsruhe, Deutschland
Cantilever	Scanasyst-Fluid	Bruker AXS	Billerica, MA, USA
Salzsäure	0.1N standard solution	Carl Roth GmbH + Co. KG	Karlsruhe, Deutschland
Ammoniumhydroxid	Extra pure, >25%	Carl Roth GmbH + Co. KG	Karlsruhe, Deutschland
Polystyrolpartikel	6,1 µm Durchmesser	Bangs Laboratories Inc	Indianapolis, IN, USA
Tipless Cantilever	TL-CONT	Nanoandmore	Wetzlar, Deutschland
Cantilever	Scanasyst-Air	Bruker AXS	Billerica, MA, USA
Cantilever	Access-C	Applied NanoStructures, Inc.	Mountain View, CA, USA



4. Methoden

4.1 Versuchsablauf im Peak Force Tapping-Modus

4.1.1 Peak-Force-Tapping-Modus Messvorbereitungen

Für die Messungen im Peak-Force-Tapping-Modus wurde ein Dimension Icon AFM der Firma Bruker AXS (Billerica, MA, USA) verwendet. Die Messungen erfolgten in flüssigen Medien und die Federkonstante des Cantilevers wurde so gewählt, dass sie zwar groß genug war, dass der Cantilever mit seiner Spitze die Partikel bewegte anstatt nachzugeben, aber dennoch möglichst klein, da sich die Messgenauigkeit mit steigender Federkonstante reduzierte. Dieser Effekt kommt dadurch zustande, dass bei derselben Krafteinwirkung die Verbiegung des Cantilevers umso kleiner wird, je größer die Federkonstante ist. Eine kleine Verbiegung führt allerdings zu einer kleinen Änderung der Position des Laserspots auf der Photodiode und damit auch zu einer geringen Änderung des Differenzsignals auf der Photodiode, so dass das Messsignal kleiner und dadurch das Signal-Rausch-Verhältnis schlechter wird. Durch experimentelle Voruntersuchungen wurde anhand dieser Einschränkungen der Scanasyst-Fluid Cantilever der Firma Bruker AXS (Billerica, MA, USA) als der am Besten für die Messungen geeignete Cantilever ermittelt.

Die Scangeschwindigkeit der Messspitze mit der die Bilder aufgenommen wurden betrug $10\text{ }\mu\text{m/s}$, die Amplitude der einzelnen Schwingungen 300 nm und die Anregungsfrequenz des Cantilevers 2 kHz . Anhand dieser Parameter kann der Abstand zwischen zwei Kontaktpunkten auf der Oberfläche auf 5 nm bestimmt werden. Dadurch wurde sichergestellt, dass die Partikel mit einem Durchmesser von 100 nm ausreichend oft getroffen wurden, so dass die Annäherung als kontinuierlich angesehen werden kann. Die Scanrichtung erfolgte von oben nach unten.

Durch einzelne Kraft-Abstands-Kurven wurde die optische Sensitivität der verwendeten Cantilever bestimmt. Dazu wurden für jeden Cantilever mindestens drei Kraft-Abstands-Kurven auf einem Saphir-Substrat gemessen. Saphir wurde verwendet, da sich eine weiche Probe unter der Messspitze verformen würde und so ein Teil der vom Z-Piezo zurückgelegten Wegstrecke beim Annähern nicht in die Verbiegung des Cantilevers, sondern in die Verformung der Probenoberfläche einfließen würde. Durch die Steifigkeit des Saphirs besteht jedoch die Möglichkeit, dass sich die Spitze des Cantilevers abnutzt, indem sie beispielsweise stumpf wird oder abbricht. Daher wurden die Kalibrierungsmessungen im Anschluss an die eigentlichen Experimente ausgeführt und so rückwirkend zur Umrechnung der Messergebnisse verwendet. Die gemessenen Kraft-Abstands-Kurven wurden direkt mithilfe der AFM-Software ausgewertet. Dabei



wurde anhand der Steigung der Kraft-Abstands-Kurven die optische Sensitivität berechnet. Zur Berechnung der Verbiegung des Cantilevers, beziehungsweise der von ihm aufgewendeten Kraft, wurden immer die individuellen Werte jedes einzelnen Cantilevers verwendet. Der Durchschnittswert der optischen Sensitivität über alle (16) verwendeten Cantilever gemittelt betrug $\sigma = 29 \text{ nm/V} \pm 4 \text{ nm/V}$.

Zur Bestimmung der Federkonstante wurde die Methode des thermischen Rauschens in Flüssigkeit genutzt.¹⁷⁴ Dabei hat der Cantilever keinen Kontakt zur Probe und wird nicht aktiv vom AFM angeregt. Durch die brownische Bewegung der Moleküle in der Umgebung des Cantilevers, übertragen Diese, Stoßimpulse auf den Cantilever. Die Auslenkung des Cantilevers wird über einen Zeitraum von mehreren Sekunden aufgezeichnet. Durch einen Fit mit einem Modell für den harmonischen Oszillator kann daraus die Federkonstante bestimmt werden.¹⁷⁵

Analog zu der Bestimmung der optischen Sensitivität wurde die Federkonstante für jeden Cantilever individuell bestimmt und für die Berechnung der Kräfte verwendet. Der Mittelwert der Federkonstanten über alle (16) verwendeten Cantilever betrug $k = 1,0 \text{ N/m} \pm 0,2 \text{ N/m}$.

Die Messungen erfolgten in Flüssigkeiten mit drei unterschiedlichen pH-Werten. Das Volumen der verwendeten Flüssigkeitsmenge wurde dabei so gewählt, dass alle notwendigen Teile des AFMs (Glaskörper, und der gesamte Cantilever inklusive Spitze) und die Probe vollständig benetzt wurden. Es galt dabei jedoch zu beachten, dass der Tropfen nicht so groß wurde, dass er die Schnittkanten der Probe beziehungsweise deren Rückseite oder andere ungewollte Bereiche benetzte, um Verunreinigungen des Tropfens über die Schnittkanten zu vermeiden. Gemäß dieser Einschränkungen wurde ein etwa 200 μl großer Tropfen gewählt, da dieses Volumen ausreichte, um einen Meniskus zu bilden der Probe und Cantilever inklusive Halterung benetzte.

Für die Messungen bei $\text{pH } 6,0 \pm 0,5$ wurde Milli-Q Wasser aus derselben Anlage verwendet, die auch zum Reinigen der Waferstücke benutzt wurde. Der pH-Wert wurde mit einem Standard-pH-Meter (pH 314i, WTW GmbH, Weilheim, Deutschland) bestimmt. Zur Herstellung der sauren Lösung wurde dem Milli-Q Wasser Salzsäure (0.1N standard solution, Carl Roth GmbH + Co. KG. Karlsruhe, Deutschland) beigemischt bis ein pH-Wert von $2,0 \pm 0,5$ erreicht wurde. Analog dazu wurde zur Herstellung der basischen Lösung Ammoniumhydroxid (extra pure, >25%, Carl Roth GmbH + Co. KG. Karlsruhe, Deutschland) verwendet, um $\text{pH } 9,0 \pm 0,5$ zu erhalten. Voruntersuchungen zur Adhäsion zwischen Polystyrol und Siliziumdioxid zeigten, dass diese beiden pH-Werte wegen der besonders geringen Adhäsion von Polystyrol auf Siliziumdioxid für die Messungen am geeignetsten waren (siehe Bild 12).

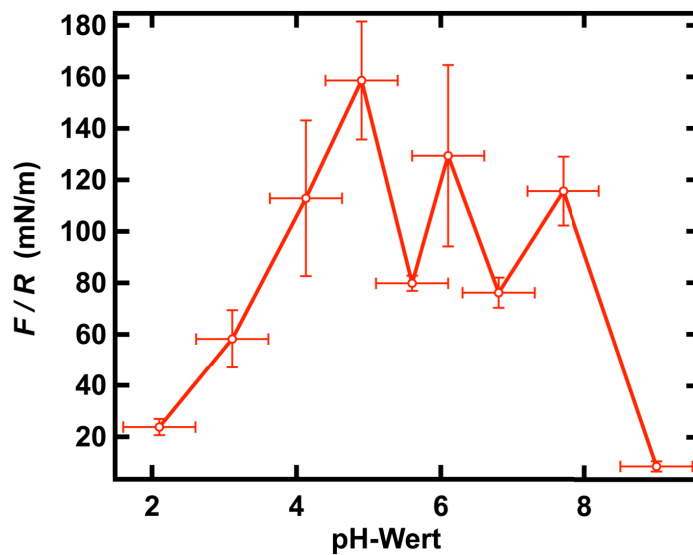


Bild 12: F/R (Adhäsionskraft geteilt durch den Partikelradius) in Abhängigkeit vom pH-Wert der umgebenden Lösung. Bestimmt durch Kraft-Abstands-Kurven, gemessen mit einem $6,1 \mu\text{m}$ (Durchmesser) Polystyrolpartikel, befestigt an einem Cantilever anstelle einer Spitze, von pH 2 bis pH 9. Die Messungen wurden auf einem Silizium-Wafer mit Oxidationsschicht durchgeführt. Die Probe und die gesamte Messsonde befanden sich in wässrigen Medien mit den entsprechenden pH-Werten. Ein Abfall der Adhäsionsarbeit zu sauren und basischen Lösungen konnte beobachtet werden.

Die Messserien wurden zunächst mit der geringsten Kraft, die möglich war, bei welcher die Partikel dennoch aufgelöst werden konnten, gestartet, damit die Partikel nicht bereits vor Beginn der Messung vorschoben wurden. Dennoch war Dies nötig, um eine Übersicht über den gesamten Scanbereich zu erstellen, damit eine geeignete Stelle ausgewählt werden konnte. Ein Scanbereich war ideal, wenn er möglichst viele, separierte Partikel in einem möglichst kleinen Gebiet aufwies. Dadurch konnten viele Partikel in kurzer Messzeit manipuliert werden.

Sobald eine geeignete Stelle gefunden wurde, wurde der Peak-Force-Setpoint und damit die maximale Kraft, die die Spitze auf die Partikel beim Abbilden ausübte, sukzessive erhöht, bis alle einzelnen Partikel durch Manipulationen aus dem Messbereich verschwunden waren. Die Partikel wurden während der Messung kontinuierlich mit der Rasterbewegung geschoben. Die Spitze wurde zeilenweise über die Oberfläche gerastert. Dabei näherte sich die Spitze dem Partikel an und bildete den Randbereich zeilenweise ab. Nach einigen gescannten Zeilen wurde das Partikel ein Stück in Scanrichtung geschoben. Abhängig von der Strecke, um die das Partikel geschoben wurde, wurde es zunächst wieder für einige Zeilen abgebildet, bis es erneut geschoben wurde. Dieser Vorgang wiederholte sich so oft, bis sich das Partikel an einem Partikelcluster anlagerte oder bis es aus dem Scanbereich hinaus geschoben wurde. Durch das Anlagern an anderen Partikeln, wird die Adhäsion zum Substrat so weit verstärkt, dass ein weiteres Bewegen des gesamten Clusters nur bei deutlich höheren Kräften möglich gewesen wäre. Diese stückweise Bewegung der Partikel wird in Kapitel 5.1.1 noch näher behandelt.



4.1.2 Peak-Force-Tapping Kraftmodell

Die vertikale Kraft F_{push} , die der Cantilever auf das Partikel beziehungsweise Substrat ausübt ist durch die Steuerungselektronik reguliert. Diese Kraft dient als Ausgangspunkt für das Kräftemodell mit dem die Normalkraft F_n und die Adhäsionskraft F_{adh} berechnet werden können.

Bild 13 zeigt eine schematische Darstellung der Interaktion zwischen Cantilever-Spitze und einem sphärischen Partikel.

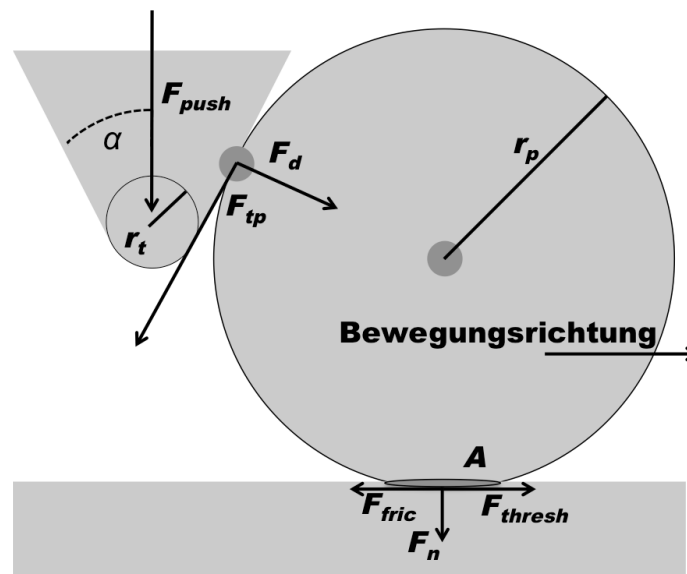


Bild 13:¹⁷⁰ Kräftemodell zwischen Cantilever-Spitze und Partikel. Die Spitze des Cantilevers kann im Zweidimensionalen als ein Dreieck mit einer kreisförmigen Spitze angenähert werden. Der Radius der Spitze r_t ist dabei deutlich kleiner als der des Partikels r_p . Der halbe Öffnungswinkel der Spitze α bestimmt die Form des Dreiecks. Der Cantilever drückt mit einer horizontalen Kraft F_{push} auf das Partikel. Diese wirkt am Kontaktpunkt zwischen Spitze und Partikel in Richtung des Partikel-Zentrums F_d und tangential zur Oberfläche F_{tp} . Die Zerlegung dieser Kraft ist in Bild 14 und 15 dargestellt. An der Kontaktfläche A zwischen Partikel und Substrat wirkt eine Normalkraft F_n senkrecht zur Oberfläche, die das Partikel stärker gegen das Substrat drückt und dadurch die Kontaktfläche A vergrößert. Zusätzlich wirken zwei gegensätzliche Kräfte F_{fric} und F_{thresh} . Wenn F_{thresh} größer als die Reibung F_{fric} zwischen Substrat und Partikel wird, beginnt das Partikel sich zu bewegen.

Die repulsive Kraft, mit der die Messspitze das Partikel schob war in den Messungen etwa sechsmal größer als die Adhäsion zwischen Spitze und Partikel (siehe Bild 29). Für die Betrachtung der Kräfte bedeutet das, dass das Modell vereinfacht werden kann. Da die Adhäsion entsprechend kleiner ist und sich die Kraft zum Schieben des Partikels nicht von der des Ziehens unterscheidet, kann der Fall, dass das Partikel gezogen wird, vernachlässigt werden. Weiterhin haben Korayem und Zakeri¹³¹ theoretisch vorhergesagt, dass Partikel dieser Größe gleiten und nicht über die Oberfläche rollen. Die Bewegungscharakteristika von Nanopartikeln im allgemeinen ist ein weiterer Untersuchungspunkt dieser Arbeit und wird ausführlicher in Kapitel 5.2 behandelt. Da die benötigte Kraft, um unter diesen Bedingungen ein Rollen der Partikel auszulösen, größer ist, als die für ein Gleiten benötigte und weil im Experiment die Kraft sukzessive erhöht wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die Partikel über die Oberfläche



geglitten sind. Daher können Drehmomente vernachlässigt werden, da die Kraft die in Form eines Drehmomentes aufgebracht wird an den Grenzflächen von Spitze-Partikel und Partikel-Substrat in Reibung dissipiert wird.

Beim Scanvorgang nähert sich der Cantilever schrittweise an das Partikel an. In Abbildung 7 ist die Annäherung der Spitze des Cantilevers von links an das Partikel angedeutet. Der Abstand zwischen den einzelnen Messpunkten kann als hinreichend kurz angesehen werden, so dass eine kontinuierliche Annäherung angenommen werden kann. Der Angriffspunkt zwischen Cantilever-Spitze und Partikel ist geometrisch bedingt und wird durch den halben Öffnungswinkel der Cantilever Spitze (α) bestimmt (siehe Bild 13). Während der Annäherung wird der Kontakt zwischen Partikel und Spitze zunächst immer an dem eingezeichneten Punkt stattfinden. An diesem Punkt auf der Partikelhülle entspricht die Steigung der Tangente dem Öffnungswinkel der Messspitze. Ein Kontakt zwischen Spitze und Partikel an einer tiefer liegenden Stelle der Partikelhülle ist nicht möglich, da die Tangente des Partikelrandes dort zu steil ist. Ein Kontakt weiter oben ist erst dann möglich, wenn der Endpunkt der Spitze und nicht deren Flanke das Partikel berührt. Das unterste Ende der Messspitze wird durch eine Kugel mit dem Radius r_t angenähert. Der Radius des Partikels wird mit r_p bezeichnet. Durch die Adhäsion und die Normalkraft F_n kann sich die Unterseite des Partikels leicht abflachen, wodurch eine Kontaktfläche A zwischen Partikel und Substrat entsteht. Die resultierende Bewegungsrichtung des Partikels in der schematischen Zeichnung ergibt sich von links nach rechts.

Die Kraft F_{push} , die die Spitze des Cantilevers auf das Partikel ausübt, kann an den Angriffspunkt verschoben werden, an dem sie wirkt. Dort wird die Kraft über ein Kräfteparallelogramm in zwei Kräfte aufgeteilt. Zum Einen in F_d , die Kraft, die in Richtung des Partikelmittelpunktes wirkt und zum Anderen in F_{tp} , die tangential an der Partikelkante angreift. Durch geometrische Überlegungen und Hilfsdreiecke, beziehungsweise Parallelogramme, kann gezeigt werden, dass das Verhältnis in dem die Kraft F_{push} aufgespalten wird von α abhängig ist (siehe Bild 14):

$$F_d = F_{push} \cdot \sin(\alpha) \quad (8)$$

$$F_r = F_{push} \cdot \cos(\alpha) \quad (9)$$

$$F_n = F_d \cdot \sin(\alpha) \quad (10)$$

$$F_{thresh} = F_d \cdot \cos(\alpha) \quad (11)$$

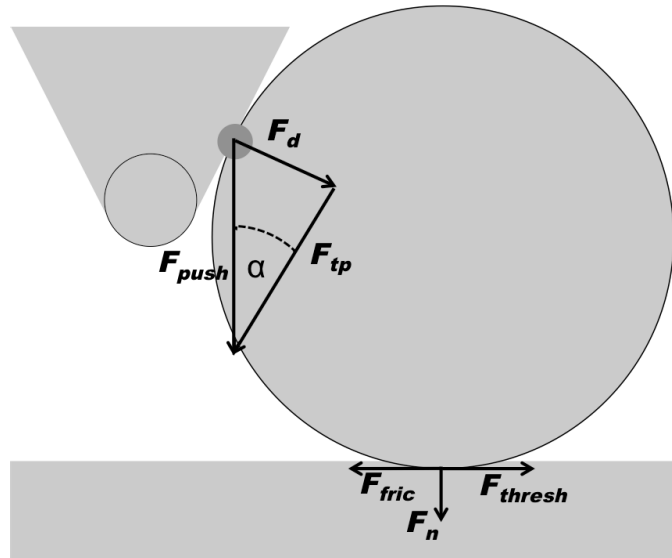


Bild 14: Kräftemodell zwischen Cantilever-Spitze und Partikel. Durch geometrische Überlegungen kann gezeigt werden, dass der Öffnungswinkel α der Spitze das Verhältnis von $|F_{tp}|$ zu $|F_d|$ definiert.

Die Kraft F_{tp} greift tangential zur Partikeloberfläche an. Das würde eine Rotation des Partikels bewirken. Da eine Rotation aber wegen der zuvor aufgeführten Gründe ausgeschlossen werden kann, wird davon ausgegangen, dass die Rotationsenergie an der Kontaktfläche A in Reibungsenergie dissipiert wird. Die Kraft F_d wird am Kontakt zwischen Partikel und Substrat in eine Kraft F_{thresh} zerlegt, die parallel zur Substratoberfläche wirkt und eine Kraft F_n die senkrecht dazu wirkt (siehe Bild 15). Die Normalkraft F_n führt zu einer Vergrößerung der Kontaktfläche A und damit auch zu einer größeren Reibung. F_{thresh} hingegen bewirkt eine Bewegung des Partikels entlang der eingezeichneten Bewegungsrichtung, sobald sie größer als die Reibungskraft F_{fric} ist, die entgegengesetzt wirkt.

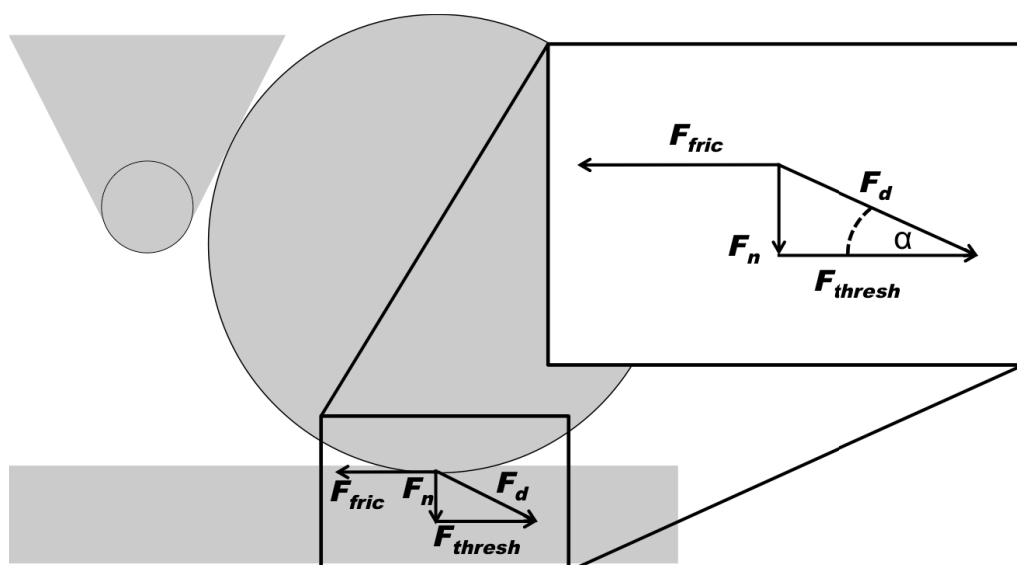


Bild 15: Kräftemodell zwischen Partikel und Substrat. Durch geometrische Überlegungen kann gezeigt werden, dass der Öffnungswinkel α der Spitze auch das Verhältnis von $|F_n|$ zu $|F_{fric}|$ definiert.



Analog zu der Kräftezerlegung am Angriffspunkt zwischen Partikel und Spitze kann gezeigt werden, dass an der Kontaktfläche A das Verhältnis zwischen den Kräften $|F_{\text{thresh}}|$ und $|F_n|$ erneut nur vom Öffnungswinkel α der Spitze des Cantilevers abhängig ist.

Auf diese Art kann abschließend eine Beziehung zwischen der Kraft F_{push} , die im Experiment vorgegeben werden kann und F_{thresh} , der Kraft die zur Partikelbewegung führt, hergestellt werden.

$$F_n = F_{\text{push}} \cdot \sin(\alpha) \cdot \sin(\alpha) \quad (12)$$

$$F_{\text{thresh}} = F_{\text{push}} \cdot \sin(\alpha) \cdot \cos(\alpha). \quad (13)$$

Da die Kraft während einer Messserie sukzessive in kleinen Schritten erhöht wurde, kann angenommen werden, dass bei der Kraft, bei der das Partikel die Bewegung begonnen hat, $F_{\text{fric}} = F_{\text{thresh}}$ ist oder F_{thresh} nur so minimal größer war, dass im Rahmen der Messgenauigkeit die leichte Überschätzung der Reibungskraft zu vernachlässigen ist. Dadurch lässt sich eine direkte Beziehung zwischen der gemessenen Kraft F_{push} und der gesuchten Kraft F_{fric} , der Reibung zwischen Substrat und Partikel, herstellen.



4.1.3 Schermodul zwischen zwei Materialien auf der Nanometerskala

Ein möglicher theoretischer Ansatz zur Bestimmung der Reibung zwischen zwei Materialien auf der Nanometerskala ist, analog zum intermolekularen Schermodul ein mittlerer Schermodul der beiden Materialien zu bestimmen.¹³⁹

$$\tau_{eff} = \frac{1}{29} \left[\frac{2-\nu_{PS}}{G_{PS}} + \frac{2-\nu_{SiO_2}}{G_{SiO_2}} \right]^{-1} \quad (14)$$

Dabei ist τ_{eff} der effektive Schermodul zwischen den beiden beteiligten Materialien. Im konkreten Fall mit den Schermoduln G_{PS} und G_{SiO_2} von Polystyrol beziehungsweise Siliziumdioxid und den zugehörigen Poisson Zahlen ν_{PS} , ν_{SiO_2} .

Der Schermodul ist über die Reibungskraft definiert als

$$\tau = \frac{F_{fric}}{\pi \cdot a^2}. \quad (15)$$

Dadurch lässt sich eine Beziehung zwischen der gemessenen Reibung und einer theoretischen Näherung des Schermoduls herstellen. Die Rechnung und der Vergleich mit den Messresultaten wurde im Kapitel 5.1.2 durchgeführt. Zum Vergleich von Schermodul und Reibungskraft muss der Kontaktradius a zwischen Partikel und Substrat eingesetzt werden. Der Kontaktradius wird in unserem Fall aus den im Abschnitt 2.2.1 genannten Gründen mit den Näherungen aus dem JKR-Modell berechnet:

$$a^3 = \frac{3r_p}{4E_{eff}} \cdot \left(F_n + 2F_{adh} + 2\sqrt{F_n \cdot F_{adh} + F_{adh}^2} \right) \quad (16)$$

Die Normalkraft F_n wird aus dem gemessenen F_{push} bestimmt, wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde. Der Partikelradius ist bekannt und das effektive Young-Modul lässt sich aus den beiden verwendeten Materialien bestimmen.¹⁷⁶

$$E_{eff} = \left[\frac{1-\nu_{PS}^2}{E_{PS}} + \frac{1-\nu_{SiO_2}^2}{E_{SiO_2}} \right]^{-1}, \quad (17)$$

wobei die Young-Moduli E_{SiO_2} , E_{PS} für Siliziumdioxid und Polystyrol eingesetzt werden. Somit ist der letzte fehlende Parameter in Gleichung 16 die Adhäsionskraft F_{adh} , zwischen den Polystyrolpartikeln und der Siliziumdioxidoberfläche. Die Adhäsionskraft kann experimentell relativ einfach bestimmt werden (siehe nachfolgendes Kapitel 4.1.4).



4.1.4 Adhäsionsmessungen

Für die Adhäsionsmessungen wurde ein sphärisches Polystyrolpartikel (Bangs Laboratories Inc., Indianapolis, IN, USA) mit $6,1\ \mu\text{m}$ Durchmesser, an einen Cantilever ohne Spitze (TL-CONT, Nanoandmore, Wetzlar, Deutschland) geklebt. Damit konnte die Adhäsionskraft der Partikel bestimmt werden. Dazu wurden einzelne Kraft-Abstands-Kurven auf der Siliziumdioxidoberfläche eines gereinigten Waferstückes aufgenommen. Die Behandlung der Waferstücke und Kalibrierung der Cantilever-Parameter erfolgte analog zu Abschnitt 4.1.1. Die Kurven wurden an verschiedenen Stellen und für drei verschiedene pH-Werte (pH 2, pH 6 und pH 9) aufgenommen. Insgesamt wurden 256 Kurven auf einer Gesamtfläche von $(20 \times 20)\ \mu\text{m}^2$ aufgenommen. Für jeden pH-Wert wurden je 20 typische Messkurven, an zwei unterschiedlichen Messpunkten ausgewertet. Zum Wechseln der pH-Lösung wurde die Probe gewechselt und der Cantilever mehrfach mit der neuen pH-Lösung gespült. Dazu wurde jeweils ein Tropfen der neuen pH-Lösung aufgebracht und wieder vorsichtig entfernt. Abbildung 16 zeigt beispielhaft eine so aufgenommene Kraft-Abstands-Kurve, in einer Lösung mit pH 2.

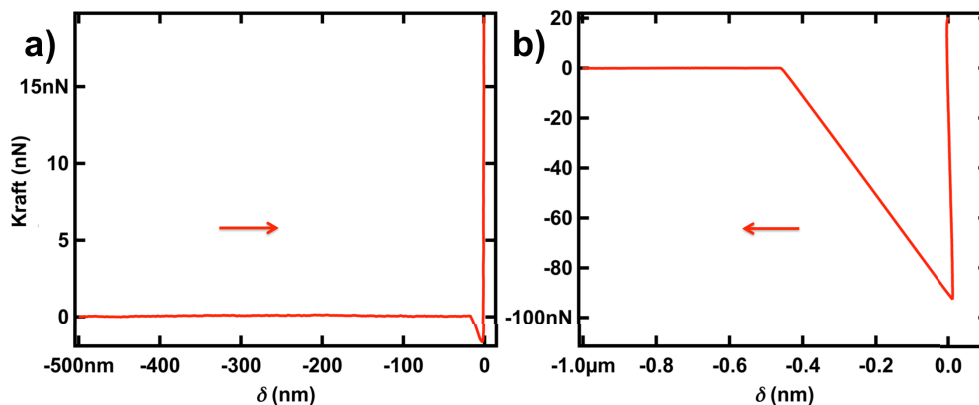


Bild 16: Kraft-Abstands-Kurve einer an einem Cantilever befestigten Polystyrolkugel mit einem Durchmesser von $6,1\ \mu\text{m}$. Auf der X-Achse ist die Entfernung zur Probe, auf der Y-Achse die wirkende Kraft aufgetragen. Die Kurve in a) zeigt die Annäherung an die Oberfläche der Probe. Die Kurve in b) die Kraft beim Zurückziehen der Spitze von der Probe. Die Adhäsionskraft kann aus dem vertikalen Abstand zwischen Nulllinie und dem tiefsten Punkt der Kurve beim Zurückziehen abgelesen werden.

Der Verlauf der Kurve entspricht dem schematischen Verlauf aus Abbildung 6. Die Adhäsionskraft kann aus dem vertikalen Abstand vom Minimum der Kurve des Rückweges zur Nulllinie abgelesen werden.



4.2 Nachweisen der Bewegungsarten von Nanopartikeln durch teilweise fluoreszierende Proben

4.2.1 Halbseitiges Bleichen von fluoreszierenden Partikeln

Auch wenn die Kräfte bekannt sind, die benötigt werden, um Partikel zu bewegen, ist noch nichts über die Art ihrer Bewegung bekannt. Um diese Bewegungsarten, wie Rollen oder Gleiten, voneinander unterscheiden zu können, benötigt man Partikel mit einer erkennbaren Inhomogenität der Oberfläche. Gut dafür geeignet sind daher sphärische Partikel die nur teilweise fluoreszieren. Fluoreszenzpartikel die auf einem Deckglas aufgebracht wurden, ließen sich mit Hilfe eines konfokalen Laserscanning-Mikroskops (Leica TCS SP, Leica Microsystems, Mannheim, Deutschland) mit einem 40-Fach Immersionsöl-Objektiv (HCX PL APO 40.0x1.25 OIL UV, Leica Microsystems, Mannheim, Deutschland) bleichen. Dazu wurden geeignete Bereiche auf der Probe markiert und nacheinander angefahren. Zunächst wurde dafür ein Übersichtsbild erstellt. Dazu wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von 568 nm bei etwa 10% Verstärkung, was einer Laserleistung von circa 5 μ W entsprach und ein optischer Filter der zwischen 590 nm bis 660 nm durchlässig war, verwendet.

Die Laserleistung wurde bewusst möglichst niedrig gewählt, um ein Bleichen der Partikel bei der Aufnahme des Übersichtsbildes zu verhindern. Anschließend wurde ein geeigneter Ausschnitt so positioniert und vergrößert, dass ein Partikel nur teilweise abgebildet wurde. Zusätzlich wurde die Verstärkung des Lasers auf 100% erhöht, was einer Gesamtleistung von 140 μ W entsprach und ein zweiter Laser mit einer Wellenlänge von 488 nm wurde mit ebenfalls 100% und einer Laserleistung von etwa 570 μ W zugeschaltet. Durch die Verkleinerung des Scanbereiches wurde die Strahlleistung pro Fläche zusätzlich erhöht, da dieselbe Laserleistung auf einen kleineren Bereich konzentriert wurde. Der Laser scannte häufiger über das Partikel. Dadurch wurde das Fluoreszenzpartikel, beziehungsweise der Teil des Partikels im Scanbereich, innerhalb weniger Minuten gebleicht. Während des Bleichens wurde die automatische Helligkeitsanpassung abgeschaltet, so dass ein Nachlassen der Fluoreszenz beobachtet werden konnte. Sobald die Fluoreszenz nahezu verschwunden war, wurde der Bleichvorgang beendet, je nach Größe des Bildausschnittes variierte die Dauer, betrug aber im Mittel circa 100 Sekunden. Wurde die Belichtungsdauer deutlich länger gewählt, verlor auch der nicht belichtete Teil des Partikels allmählich seine Fluoreszenzeigenschaften. Wurde hingegen deutlich kürzer belichtet, so war das Bleichen nicht vollständig und der Kontrast zwischen den beiden Seiten war nur schwach ausgeprägt. Die resultierenden Fluoreszenz-Eigenschaften der Partikel wurden nach mehreren Stunden, Tagen und nach bis zu 4 Wochen nach dem Bleichvorgang überprüft und es konnte keine Veränderung der erzeugten halbseitigen Fluoreszenz festgestellt werden.



Zum Verdeutlichen der Wirkung des Bleichens wurde ein Quadrat in ein Partikelcluster gebleicht. In Bild 17a ist ein Agglomerat von mehreren Fluoreszenzpartikeln mit jeweils 2 μm Durchmesser zu sehen.

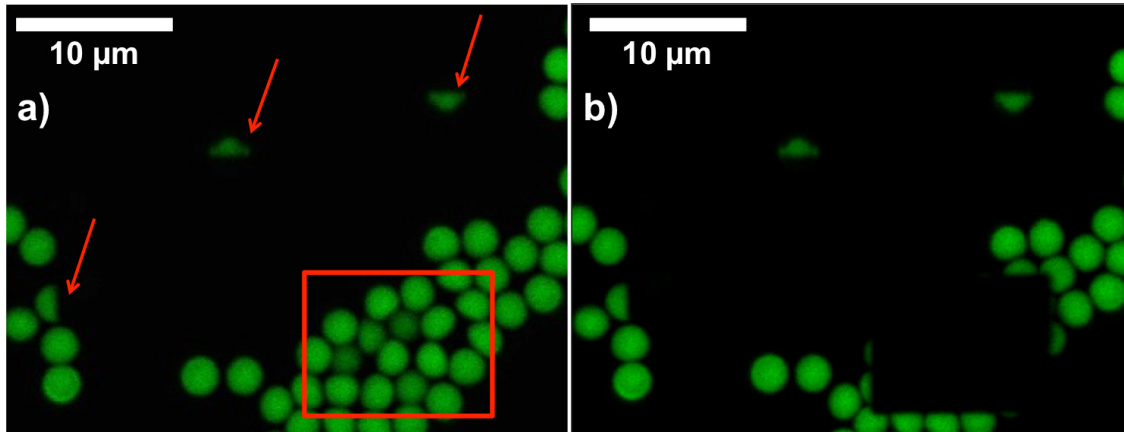


Bild 17:¹⁷³ Fluoreszierende Mikropartikel aufgenommen mit einem konfokalen Laserscanning-Mikroskop vor und nach dem Bleichen. In a) sind drei bereits halbseitig gebleichte Partikel zu erkennen (markiert mit roten Pfeilen). Im Agglomerat im rechten, unteren Bildausschnitt ist ein roter Rahmen als Markierung eingezeichnet, wo im nächsten Schritt Partikel gebleicht wurden. b) zeigt denselben Ausschnitt nachdem das markierte Quadrat gebleicht wurde. Die Übergänge zwischen den gebleichten und den fluoreszierenden Seiten sind deutlich zu sehen und die einzelnen Partikel wurden je nach Lage komplett oder teilweise gebleicht.

Der rote Rahmen markiert den Ausschnitt, der im darauffolgenden Schritt vergrößert und mit erhöhter Laserintensität belichtet wurde. In Bild 17b ist derselbe Bereich wie in Bild 17a zu sehen, allerdings nach dem Bleichen. Man kann deutlich das gebleichte Quadrat erkennen. In manchen fluoreszierenden Partikeln, sind die Farbstoffmoleküle beweglich. Dadurch können sie während des Bleichens in unbelichtete Teile der Kugel wandern und umgekehrt. Solche Partikel können nicht teilweise gebleicht werden. Anhand des gebleichten Quadrates ist nachweisbar, dass die Farbstoffe in den verwendeten Partikeln nicht frei beweglich sind und dass dadurch ein lokal begrenztes Bleichen möglich war. Daher sind auch hier halbseitig gebleichte Partikel entlang des Randes des belichteten Ausschnittes zu erkennen. Zusätzlich sind drei einzelne Partikel erkennbar die bereits halbseitig horizontal oder vertikal gebleicht wurden. Da der Cantilever später parallel zur linken/rechten Bildkante ausgerichtet wird, können horizontal gebleichte Partikel für Manipulationsexperimente entlang der Längsachse des Cantilevers genutzt werden, während vertikal gebleichte Partikel für Bewegungen senkrecht zur Cantilever-Längsachse geeignet sind.

Bild 18 zeigt zwei gleichzeitig, teilweise gebleichte Partikel. Der Ausschnitt der zur Belichtung gewählt wurde lag dabei so, dass etwa 80% beziehungsweise etwa 30% der sichtbaren Oberfläche der Partikel gebleicht wurden.

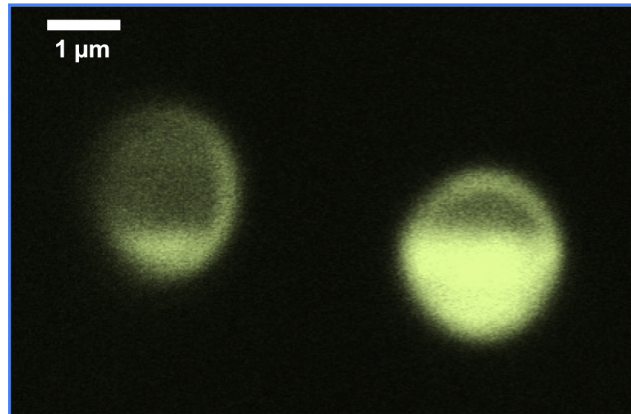


Bild 18:¹⁷³ Zwei partiell gebleichte Mikropartikel aufgenommen mit dem konfokalen Laserscanning-Mikroskop. Beide Partikel wurden in einem Durchgang gebleicht. Die Kante zwischen dem gebleichten Anteil und dem immer noch fluoreszierenden Teil ist deutlich erkennbar.

Da der Aufbau des hier verwendeten konfokalen Laserscanning-Mikroskops keine Kombination mit einem AFM zuließ, um die Partikel manipulieren zu können, wurde auf einem Zeiss Axiovert 200 Mat (Carl Zeiss AG, Jena, Deutschland) die optische Bühne durch ein JPK Nanowizard II (JPK Instruments AG, Berlin, Deutschland) ersetzt. Dadurch war es möglich die mit dem AFM durchgeführten Manipulationen über eine CCD Kamera zu beobachten. Durch eine Erweiterung des optischen Mikroskops um einen Laserstrahlengang konnte die Fluoreszenz und damit das teilweise fluoreszieren der Partikel beobachtet werden. Dazu wurde ein RTMGL-532 Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm und 500 mW Lichtleistung (Roithner Lasertechnik GmbH, Wien, Österreich) verwendet, der mit Hilfe eines Laser-TIRF 3 Schiebers (Carl Zeiss AG, Jena, Deutschland) in das Axiovert 200 Mat eingekoppelt wurde.

Der Aufbau ermöglichte die halbseitig fluoreszierenden Partikel im Epifluoreszenzbild zu sehen, konnte aber auch zur TIRF-Mikroskopie benutzt werden. Dazu konnte die Faser, mit der der Laser in den TIRF-Schieber eingekoppelt wurde, mit einer Mikrometerschraube verschoben werden. Durch die Abweichung des Laserstrahles vom Zentrum der Linsensysteme traf er unter einem einstellbaren Winkel auf die Probe. Dieser Winkel konnte durch die Mikrometerschraube eingestellt werden, bis der kritische Winkel für die Totalreflexion erreicht wurde (siehe Kapitel 2.5). Dann wurden nur noch die nächsten 100 nm bis 200 nm zur Probenoberfläche durch das evaneszente Feld beleuchtet. Das bot den Vorteil, dass weiter von der Oberfläche entfernte Partikel nicht mehr zur Fluoreszenz angeregt wurden, wodurch diese nicht mehr zu sehen waren. Da die verwendeten Partikel einen Durchmesser von 2 μm hatten, waren diese unter Epifluoreszenzbeleuchtung besser zu sehen. Denn durch die Krümmung der Kugeloberfläche waren die Randbereiche der Kugeln, selbst wenn sich ihr Mittelpunkt in Kontakt zur Probenoberfläche befand, weiter von der Oberfläche entfernt, als die Ausdehnung des evaneszenten Feldes. Am Äquator betrug der Abstand zwischen Kugel und Oberfläche beispielsweise bereits 1 μm , während das Feld nur 100 nm bis 200 nm in die Probe eindrang. Besonders bei Partikeln die mehr als zur Hälfte gebleicht waren,



war dies von Nachteil. Der Vorteil der TIRF-Mikroskopie gegenüber der Epifluoreszenzbeleuchtung, dass das Hintergrundlicht von Partikeln in der Lösung reduziert wird, weil diese nicht zu sehen sind, war zu vernachlässigen.

Durch die geringe Tiefenschärfe des Objektives waren Partikel spätestens nach einem Abstand von 7 μm zur Oberfläche ohnehin nicht mehr sichtbar. Abbildung 19 zeigt, um Dies zu demonstrieren, ein teilweise fluoreszierendes Partikel, dass nach einem Manipulationsvorgang an der Spitze des Cantilevers haften geblieben ist. In Bild 19a ist die Messspitze mit angeheftetem Partikel in Kontakt zur Oberfläche zu sehen, während 19b denselben Ausschnitt zeigt, nachdem die Spitze um etwa 7 μm von der Oberfläche zurückgezogen wurde. Durch die Fokussierung auf die Probenoberfläche ist das Partikel nach dem zurückziehen des Cantilevers nicht mehr zu sehen. Das liegt daran, dass die Tiefenschärfe kleiner wird, je höher Apertur und Vergrößerung des Objektives sind. Eine Messung mit TIRF Beleuchtung und einem damit einhergehenden Verlust an Helligkeit („Leuchtkraft“) der Partikel ist daher von Nachteil gegenüber der Epifluoreszenz-Mikroskopie.

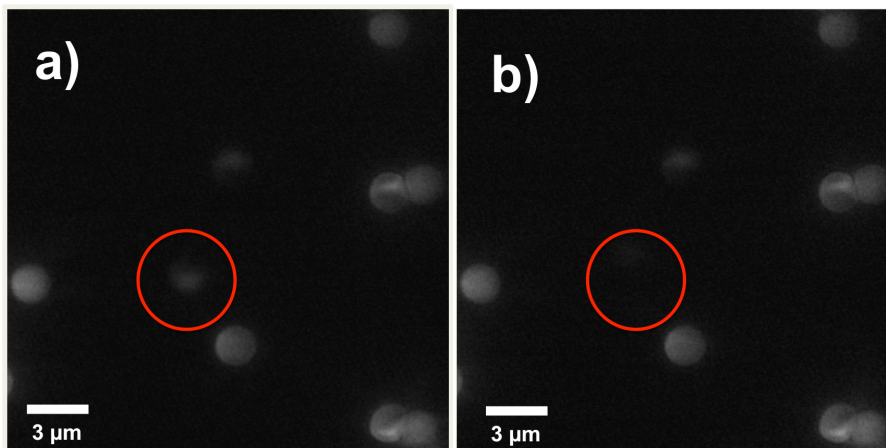


Bild 19: Epifluoreszenz-Mikroskopie-Aufnahmen zur Demonstration der Tiefenschärfe des Objektives. In a) ist im roten Kreis im Zentrum des Bildes ein teilweise fluoreszierendes Partikel zu sehen. Die Aufnahme wurde nach dem Manipulationsvorgang des Partikels erstellt. Zu diesem Zeitpunkt war das Partikel an die Spitze des Cantilevers gebunden und die Spitze befand sich in Kontakt zur Oberfläche. b) zeigt dieselbe Stelle, nachdem der Z-Piezo die Spitze um etwa 7 μm zurückgezogen hatte. Das Partikel, welches an der Spitze des Cantilevers festsaß wurde mit dieser von der Oberfläche weggezogen und ist kaum noch zu erkennen.



4.2.2 Partikelmanipulation im Kontakt-Modus des Rasterkraftmikroskops

Die Manipulationsexperimente wurden mit der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Kombination aus einem Fluoreszenzmikroskop und einem AFM durchgeführt. Für die Messungen in Luft wurde ein Cantilever des Typs Scanasyt-Air (Bruker AXS, Billerica, MA, USA), für Messungen in Flüssigkeit ein Scanasyt-Fluid (Bruker AXS, Billerica, MA, USA), ein Access-C (Applied NanoStructures, Inc. Mountain View, CA, USA) oder ein Cantilever ohne Spitze des Typs TL-CONT (Nanoandmore, Wetzlar, Deutschland) verwendet. Zunächst wurde die markierte Stelle an der sich die gebleichten Partikel befanden über den optischen Strahlengang des Axiovert 200 Mat Mikroskops ermittelt. Anhand der zuvor erstellten Übersichtsbilder wurde nach charakteristischen Mustern gesucht wodurch eine Orientierung auf der Probe möglich war. Bild 20 zeigt die verschiedenen Aufnahmen der Probe die zur Orientierung genutzt wurden.

Dadurch, dass die Partikel, wie in Kapitel 3.1 beschrieben wurde, verdünnt mit Milli-Q Wasser in Tropfen aufgebracht wurden, bildeten die Partikel nach dem Eintrocknen mit bloßem Auge sichtbare Ringe oder Kreise (Siehe Bild 20a). Am Rand dieser Kreise fand sich immer eine, im Gegensatz zum Kreisinneren, durchgängige, leicht gebogene Ansammlung von mehreren Partikeln, die einen erkennbaren Rand formten, wie im Übersichtsbild des konfokalen Laserscanning-Mikroskops Bild 20b zu sehen ist. Außerhalb dieses Randes existierten keine Fluoreszenzpartikel. Unter dem Fluoreszenzmikroskop war der Sichtbereich soweit eingeschränkt, dass nur noch ein kleiner Ausschnitt, von der Größe wie in Teil c) gezeigt, zu sehen war.

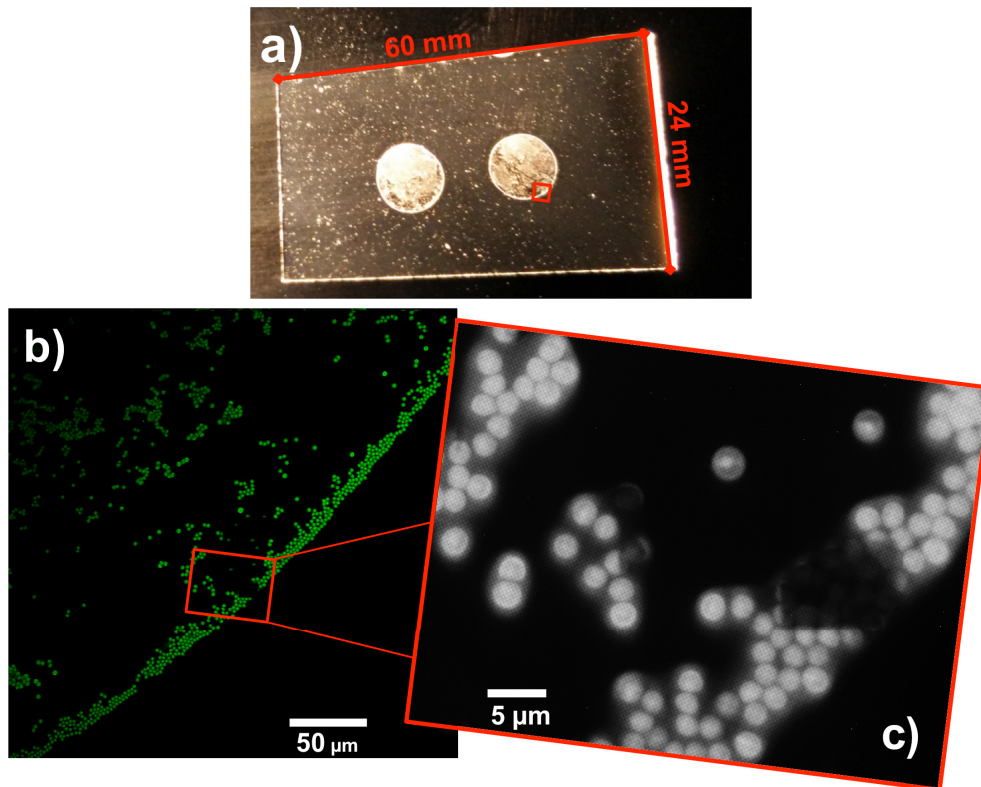


Bild 20: Verschiedene optische Aufnahmen einer gebleichten Probe. Während der wässrige Anteil des Tropfens in dem die Partikel gelöst waren verdampft, ordnen sich die Partikel Kreisförmig an. In a), einem Foto der Probe ohne Vergrößerung, sind zwei Kreise zu sehen, die aus zwei getrockneten Tropfen von in Milli-Q Wasser gelösten Partikeln entstanden sind. Es sind durchgängige äußere Ringe und weniger dichte Partikelansammlungen innerhalb dieser Ringe zu erkennen. Der rote Rahmen (nachträglich eingefügt) markiert die Lage der gebleichten Partikel. In einer Liste wurde vermerkt auf welchem der Kreise Partikel gebleicht wurden und die ungefähre Position wurde notiert. Der rote Rahmen in a) entspricht nicht Maßstabsgetreu dem Ausschnitt in b), da sonst der Rahmen nicht erkennbar wäre. b) zeigt einen unter dem konfokalen Laserscanning-Mikroskop vergrößerten Bildausschnitt nach dem Bleichen. Der Rand der Partikelansammlung dient als Orientierung. Innerhalb dieses Ringes sind ausreichend einzelne Partikel zur Manipulation vorhanden. c) zeigt den mit einem roten Rahmen markierten Ausschnitt aus b) nochmals vergrößert. Dieses Bild wurde mit dem Fluoreszenzmikroskop erstellt. Auf Grund des kleinen Bildausschnittes, dient das Übersichtsbild b) als Orientierung, um die gebleichten Partikel zu finden.

Um die gewünschte Stelle zu finden, wurde die Probe zunächst mit den Händen so ausgerichtet, dass die Mitte des Objektivs in der Nähe des zuvor erwähnten Randes lag. Da dieser Rand nur einige μm breit war, lag der sichtbare Ausschnitt auf dem Bild der CCD Kamera meist nicht entlang dieses Randes. Daher wurde anschließend der Bildausschnitt mit Hilfe des optischen Tisches des Mikroskops so weit verfahren, bis dieser Rand im Bild zu sehen war. Erneut wurde mit Hilfe der Mikrometerschrauben der Verlauf des Randes nachverfolgt. Dabei wurde der sichtbare Bildausschnitt mit charakteristischen Strukturen in dem Übersichtsbild (siehe Bild 20b) verglichen. Im gezeigten Beispiel ist das gebleichte Quadrat ein Beispiel für eine auffällige Struktur. Wenn diese Struktur gefunden wurde, konnte das Übersichtsbild wie eine Karte genutzt werden, um die einzelnen, halbseitig gebleichten Partikel mit dem Fluoreszenzmikroskop zu finden.



Anschließend wurde der Cantilever über der Probe ausgerichtet. Dazu wurde eine externe Beleuchtungseinheit oberhalb des AFMs genutzt, und der Laser sowie die interne Beleuchtung des Mikroskops abgeschaltet. Dadurch konnte das aufgesetzte AFM so lange über zwei Mikrometerschrauben verfahren werden, bis eine dunkle, horizontale Kante zu sehen war. Diese Kante entsprach dem Chip auf dem der Cantilever angebracht war, der die Beleuchtung die von oben kam verdunkelte (siehe Bild 21).

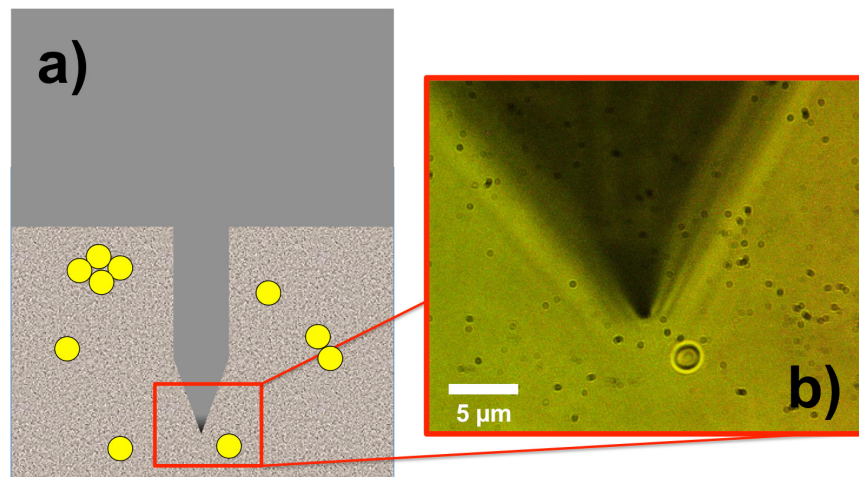


Bild 21: Skizze und Fluoreszenzmikroskop-Aufnahme zur Ausrichtung des Cantilevers gegenüber der Probe. a) zeigt eine schematische Darstellung eines typischen Cantilevers über einer Probe mit sphärischen Partikeln. Die Darstellung ist aus der Froschperspektive. Da die Beleuchtung in diesem Versuchsteil von oben kam, wirft der Cantilever einen sichtbaren Schatten auf die Probe. b) zeigt eine optische Aufnahme des Fluoreszenzmikroskops bei der Justage. Ein Partikel und der Schatten des Cantilevers sind deutlich zu erkennen. Am vorderen Ende des Cantilevers befindet sich die Messspitze, die dunkler erscheint, weil ihr Abstand zur Oberfläche geringer ist.

Das AFM wurde weiter verschoben, so dass der Schatten den der Chip des Cantilevers auf die Probe warf immer im Bildausschnitt zu sehen war. Entlang dieser Kante war der Cantilever selbst zu finden, der als vertikaler Schatten zu sehen war, dessen Ende spitz zulief. Unter diesem spitzen Ende befindet sich die Messspitze des Cantilevers, die durch den Schatten des Cantilevers selbst verdeckt wurde (siehe Bild 21b).

Nachdem eine geeignete Position auf der Probe gefunden und die Spitze des Cantilevers entsprechend ausgerichtet war, konnte mit der Manipulation der Partikel begonnen werden. Bei der Manipulation im Kontakt-Modus des AFMs wurden einzelne Partikel kontrolliert über eine vorgegebene Strecke bewegt. Dazu wurde zunächst in einem beliebigen Mess-Modus mit Hilfe des AFMs ein Bild der Oberfläche erstellt, um die exakte Position der Partikel zu bestimmen. Um eine Verschiebung der Partikel schon vor dem ersten Manipulations-Experiment, durch das Abbilden selbst, zu verhindern, wurden Messungen im Tapping-Modus mit möglichst geringer Kraft auf die Probe durchgeführt. Dazu wurde der Sollwert auf den die Amplitude gedämpft werden sollte, sukzessive verkleinert, was durch die Annäherung der oszillierenden Spitze an die



Probe dazu führte, dass die Krafteinwirkung auf die Oberfläche von einem minimalen Startwert soweit anstieg, bis die Partikel gerade erkennbar abgebildet werden konnten.

Danach gab es zwei Möglichkeiten der Manipulation: Die erste Möglichkeit bestand darin, die Spitze des Cantilevers im permanenten Kontakt zur Probe, ohne Oszillationsanregung, entlang eines definierten Weges zu verfahren. Dabei wurde die Spitze mit einer frei wählbaren Kraft aufgedrückt, wodurch auch schwer zu bewegende Partikel manipuliert werden konnten. Eine zweite Möglichkeit bestand darin, mit Hilfe der AFM Softwareerweiterung „Partikelmanipulation 0.21“¹⁷⁷ die Partikel zu bewegen. Dabei wurde innerhalb des Bildes ein Start- und Zielpunkt gewählt. Der Cantilever wurde dann am Startpunkt an die Oberfläche angenähert. Bei Kontakt der Spitze mit der Probe begann der Cantilever sich zu verbiegen, wodurch die Software die Z-Position der Oberfläche erkannte. Anschließend konnte die Spitze um einen frei wählbaren Betrag zurückgezogen werden und entlang der Verbindungslinie der zuvor gewählten Punkte in konstantem Abstand, parallel zur Oberfläche, zum Zielpunkt bewegt werden.

Wenn die Spitze entlang dieser Strecke ein Partikel berührte, konnte die vertikale Verbiegung und die laterale Verdrillung des Cantilevers gemessen werden. Daraus konnten Rückschlüsse auf, die zwischen Messspitze und Partikel wirkenden Kräfte, gezogen werden. Die Bewegung erfolgte ungeregelt. Daher war der Cantilever bei Kontakt seiner Messspitze mit einem Partikel kontinuierlich ausgelenkt und wie eine Feder gespannt. Dadurch wurde die Kraft, die auf das Partikel wirkte, immer weiter erhöht, bis die Haftreibung überwunden und das Partikel in Bewegung versetzt wurde. Der Cantilever bewegte sich bis zum Zielpunkt weiter. Sobald sich die Spitze des Cantilevers am Zielpunkt befand, wurde der Z-Piezo vollständig zurückgezogen. Dadurch befand sich die Spitze in etwa um 7 μm von der Oberfläche entfernt.

Bei der Manipulation traten mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit verschiedene Situationen auf. Je nach Randbedingungen konnte die Spitze über das Partikel gleiten, ohne es zu bewegen. Es konnte entlang des gesamten Weges geschoben werden. Oft wurde es nur ein Teilstück des Manipulationsweges geschoben, bis es zur Seite hin auswich. Dies sind nur einige Beispiele für die am häufigsten auftretenden Ereignisse. Im Ergebnisteil Kapitel 5.2 sind diese Bewegungsszenarien ausführlich erläutert.



4.2.3 Weitere Methoden der Partikelmanipulation

Ein Problem der Manipulationen im Kontakt-Modus des AFMs war jedoch, dass die Adhäsion zwischen der Spitze des Cantilevers und den Partikeln so groß war, dass die Partikel während der Bewegung an der Spitze adhierten und dadurch eine Rollbewegung unterdrückt wurde. Durch einen schnellen Stoß mit einem kurzen Kontakt zwischen Messspitze und Probe sollte ein hoher Impuls übertragen werden, so dass ein Rollen beobachtet werden sollte. Bei hohen Geschwindigkeiten des Cantilevers konnte die Manipulation allerdings nicht mehr beobachtet werden. Das lag daran, dass selbst mit der größtmöglichen Laserintensität eine Belichtungsdauer von 1/6 s nicht unterschritten werden konnte, weil die teilweise gebleichten Partikel auf Grund ihrer Größe nur wenig Fluoreszenzlicht abgaben. Um ein Rollen eines Partikels nachweisen zu können, muss zusätzlich zu den Aufnahmen vor und nach der Bewegung mindestens eine Aufnahme während der Bewegung erstellt werden. Ein Partikel weiter als etwa 10 μm zu schieben war nicht möglich, da es meistens deutlich früher zur Seite hin auswich. Bei einer minimalen Belichtungsdauer von 1/6 s, bedeutet dies, dass die Manipulation langsamer als 60 $\mu\text{m/s}$ sein musste, damit mindestens eine Aufnahme während der Manipulation erfolgen konnte. Bei diesen Geschwindigkeiten war aber kein kurzer Stoß zu sehen, sondern immer noch eine kontrollierte, schiebende Bewegung der Partikel.

Eine Manipulation der Partikel im Tapping-Modus des AFMs, ohne Kontakt zwischen der Spitze des Cantilevers und den Partikeln, konnte nicht realisiert werden. Es wurde versucht mit einem Cantilever ohne Spitze bei einer Frequenz von 160 kHz und einer freien Amplitude von etwa 500 nm bis 800 nm durch die Schwingung des Cantilevers einen Strom im Wasser zu erzeugen, ähnlich dem eines Fächers, doch die erzeugte Strömung war offenbar zu schwach, so dass kein Partikel bewegt werden konnte.

Als zielführend erwies sich die Manipulation durch ein schnelles horizontales Scannen im Kontaktmodus. Dabei wurden alle drei zuvor genannten Methoden kombiniert: Die Spitze des Cantilevers bewegte sich mit etwa 1 mm/s entlang der schnellen Scanachse, die senkrecht zu der gewünschten Partikelbewegung stand. Zum Einen ist die Partikelbewegung dadurch langsam genug, dass die Belichtungszeit der Kamera ausreichte, um ihr zu folgen. Zum Anderen, wurde das Partikel immer nur leicht gestreift und befand sich nicht in permanentem Kontakt zur Spitze. Außerdem sollte sich auf diese Art eine laminare Strömung (Wasserfilm) um die Spitze des Cantilevers bilden, die mit der Spitze bewegt wurde und so das Partikel antrieb, ohne dass sich Spitze und Partikel berührten, weil ein dünner Wasserfilm dazwischen lag (siehe Bild 38 in Kapitel 5.2.3). Die Amplitude dieser Schwingung konnte über die Größe des Scanbereiches nahezu beliebig (maximal bis zur Größe des maximalen Scanbereichs von $(30 \times 30) \mu\text{m}^2$) gewählt werden. Für die Messungen wurde üblicherweise eine Größe von $(8 \times 8) \mu\text{m}^2$ gewählt.



Neben den Bewegungsmustern der Spitze des Cantilevers, wurden auch noch weitere Parameter des Experimentes optimiert. Abbildung 22a zeigt einen Cantilever des Typs Scansyst-Fluid, mit einer Spitze mit einem Öffnungswinkel von $17,5^\circ$. Diese dient als Beispiel für eine typische Messspitze eines Cantilevers, welche meistens einen Öffnungswinkel zwischen 5° und 20° aufweisen.

Dadurch wirkt, wie in Abschnitt 4.1.2 erklärt wurde, die Kraft, die auf das Partikel übertragen wird, in Richtung von Dessen Zentrum. Dieses Partikel erfährt dadurch eine Kraftkomponente, die es auf die Oberfläche drückt. Im Gegensatz dazu zeigt Bild 22b eine Cantilever Spitze des Typs Access-C. Durch den Einbauwinkel des Cantilevers in das AFM von 10° ist die Flanke an dessen vorderem Ende, nahezu senkrecht zur Probenoberfläche. Diese Form reduziert die Normalkraft und verringert gleichzeitig die Kontaktfläche zwischen Spitze und Partikel, wodurch auch die Adhäsionskraft reduziert wird.

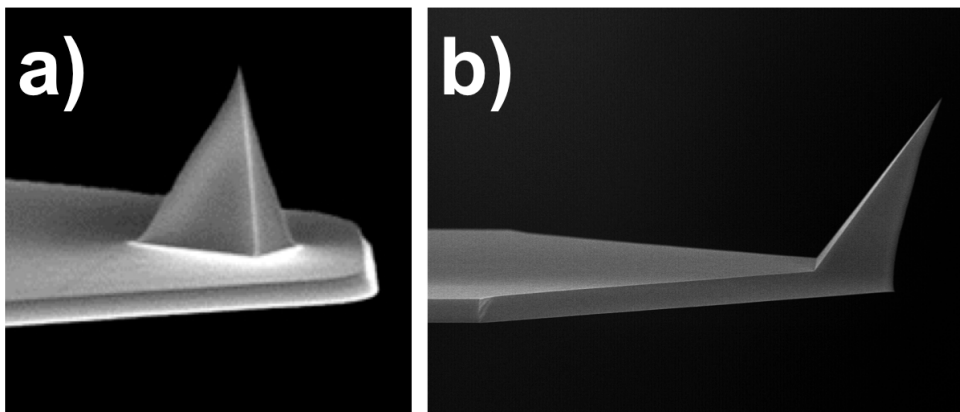


Bild 22:^{178,179} SEM-Aufnahmen zweier unterschiedlicher Messspitzen. a) zeigt einen Scansyst-Fluid-Cantilever als Beispiel für eine typische Spitzenform. b) zeigt einen Access-C-Cantilever, dessen Spitze nach vorne geneigt ist, wodurch eine gerade Flanke senkrecht zur Probenoberfläche entsteht, da der Cantilever unter einem Winkel von etwa 10° eingebaut wird. Wird dieser Teil der Spitze zur Manipulation genutzt, kann dadurch die Kraftkomponente, die das Partikel in Richtung Probenoberfläche drückt, reduziert werden.

Die Cantilever des Typs Access-C bestehen aus Siliziumnitrid. Wie in Kapitel 2.1 bereits erklärt wurde, besitzen viele Materialien in Abhängigkeit des pH-Wertes des umgebenden Mediums, eine Oberflächenladung. Siliziumnitrid hat eine neutral geladene Oberfläche bei einem pH-Wert von 6,5.¹⁸⁰ Die Polystyrolpartikel sind zwischen pH 2,0 und pH 4,0 elektrisch neutral geladen (siehe Kapitel 2.1). Daraus folgt, dass bei einem pH-Wert der umgebenden Lösung von 6,0, die Oberfläche der Polystyrolkugeln negativ geladen ist. Die Oberfläche der Spitze des Cantilevers ist jedoch leicht positiv geladen. Dadurch wird die Adhäsion zwischen Spitze und Partikel verstärkt. Werden die Messungen jedoch in einem sauren Medium mit pH 2,0 durchgeführt, ist die Oberfläche der Polystyrolpartikel leicht positiv geladen und die Oberfläche der Spitze stark positiv. Dadurch findet keine Anziehung auf Grund der



Coulombwechselwirkung statt, sondern sogar eine leichte Abstoßung. Da während der Manipulationsexperimente in Kapitel 5.2 die Adhäsion zwischen Messspitze und Partikel möglichst gering sein muss, da sonst dadurch ein Rollen unterdrückt wird, muss dieser Umstand beachtet werden.



4.3 Übersicht der verwendeten Geräte

Vortex Mixer	Genie I	Scientific Industries Inc.	Bohemia, NY, USA
Spincoater	WS-400B-6NPP-LITE	Laurell Technologies Corporation	North Wales, PA, USA
Objektiv	Alpha Plan-Apochromat 63x/1,46 Oil Korr M27	Carl Zeiss AG	Jena, Deutschland
Rasterkraftmikroskop	Icon Dimension	Bruker AXS	Billerica, MA, USA
pH-Meter	pH 314i	WTW GmbH	Weilheim, Deutschland
Mikroskop	Leica TCS SP	Leica Microsystems	Mannheim, Deutschland
Objektiv	HCX PL APO 40.0x1.25 OIL UV	Leica Microsystems	Mannheim, Deutschland
Mikroskop	Axiovert 200 Mat	Carl Zeiss AG	Jena, Deutschland
Rasterkraftmikroskop	Nanowizzard II	JPK Instruments AG	Berlin, Deutschland
Laser	RTMGL-532, 500 mW	Roithner Lasertechnik GmbH	Wien, Österreich
Fasereinkopplung	Laser-TIRF-3	Carl Zeiss AG	Jena, Deutschland



5. Ergebnisse

5.1 Peak-Force-Tapping-Modus

5.1.1 Statistik

Die Abbildungen 23-25 zeigen beispielhaft den Ablauf einer Manipulationsreihe. Dabei wurde das erste Bild der Reihe (Bild 23) mit einem Setpoint, von $F_{\text{push}} = 5,0 \text{ nN}$ erstellt. Das bedeutet, die maximale, vertikale Kraft, die von der Spitze des Cantilevers auf die Probe, beziehungsweise auf die Partikel, ausgeübt wurde, betrug $5,0 \text{ nN}$. Die Messung erfolgte in einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert von 9. Auf dem Bild sind drei einzelne, getrennt voneinander liegende, Partikel zu erkennen, sowie ein Cluster mit mehreren Partikeln am oberen, mittleren Bildrand. Bei $5,0 \text{ nN}$ und darunter, ist noch keine Partikelbewegung zu beobachten. Bild 24 zeigt dieselbe Stelle der Probe, allerdings wurde hier mit einer maximalen Kraft von $7,0 \text{ nN}$ gescannt. Es ist deutlich zu sehen, dass eines der drei Partikel bewegt wurde. Die Scanrichtung war wie bei allen Messungen im Bild von links nach rechts und anschließend zeilenweise, von oben nach unten. Man erkennt eine diagonale Spur, die von der ursprünglichen Position des Partikels zum Rand der Messregion verläuft. Diese diagonale Spur ist typisch für diese Art der Manipulations-Messungen und wird später noch ausführlicher behandelt.

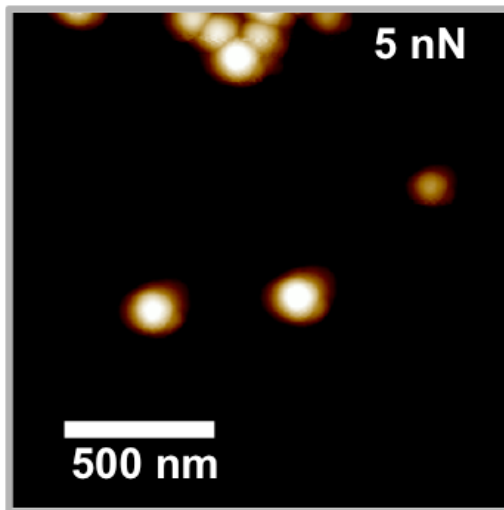


Bild 23:¹⁷⁰ Erstes AFM-Bild einer Beispielmessreihe zur Veranschaulichung der Manipulation von Polystyrolpartikeln durch Peak-Force-Tapping. Mittig am oberen Bildrand ist ein Agglomerat von Partikeln zu sehen, das als Bezugspunkt dienen kann, um zwischen thermischem Drift und einer Partikelbewegung zu unterscheiden. In der Bild-Mitte sind drei einzelne Partikel zu sehen. Die Polystyrolkugeln haben einen Durchmesser von 100 nm und die Messung erfolgte in einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert von 9. Dieses erste Bild der Messreihe wurde mit einer vertikalen Kraft von 5,0 nN aufgenommen. Bei dieser Kraft ist noch keine Bewegung der Partikel im Bild erkennbar.

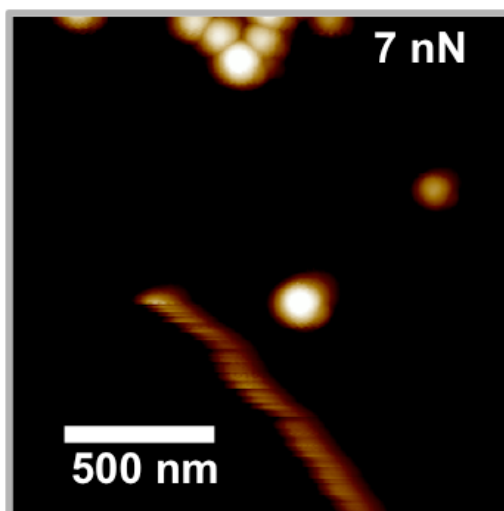


Bild 24:¹⁷⁰ Zweites Bild der Manipulationsmessreihe. Die maximale Kraft, die die Spitze des Cantilevers auf die Probe beziehungsweise auf die Polystyrolkugeln überträgt, wurde auf 7,0 nN erhöht. Man erkennt deutlich, dass eines der drei Partikel bewegt wurde. Das Bild wird punktwise von links nach rechts und in Linien von oben nach unten aufgenommen. Dadurch entsteht eine diagonale Spur zum unteren Bildrand hin. Das manipulierte Partikel wird immer teilweise abgebildet und dann ein Stück weit geschoben.

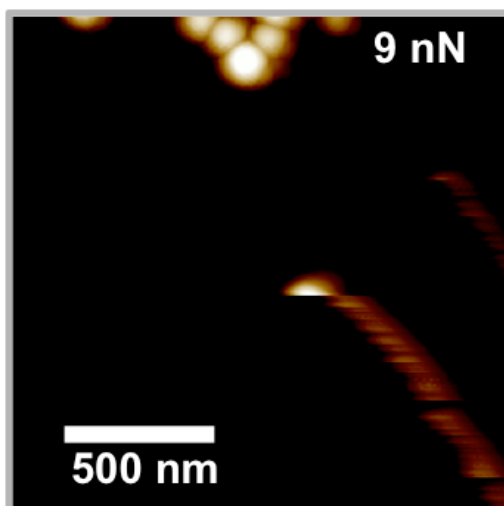


Bild 25:¹⁷⁰ Drittes Bild der Manipulationsmessreihe. Die maximale Kraft wurde auf 9,0 nN erhöht. Das Agglomerat am oberen Bildrand blieb als Bezugspunkt erhalten. Das erste Partikel ist nicht mehr zu sehen, da es aus dem Messbereich hinaus geschoben wurde. Die beiden verbliebenen Polystyrolpartikel wurden bei einer Kraft von 9,0 nN nun auch geschoben. Wieder zeigt sich die für diese Experimente typische, diagonale Spur.



Bei einer weiteren Steigerung, der von der Messspitze auf die Partikel ausgeübten Kraft, auf 9,0 nN bewegten sich auch die letzten beiden verbliebenen Einzelpartikel. Auch hier zeigte sich wieder eine diagonale Spur. Der Partikelcluster am oberen Bildrand blieb unverändert und diente als Bezugspunkt. Es fällt auf, dass die Spuren unterschiedlich steil sind. Eine Untersuchung des Winkels der Spur zum Bildrand zeigte allerdings keine erkennbaren Zusammenhänge, beispielsweise zur Partikelgröße, Kraft zwischen Partikel und Messspitze, bei der die Bewegung einsetzte, oder anderen, messbaren Parametern.

Während die Spitze über die Oberfläche rasterte, wurde zunächst zeilenweise ein Partikel abgebildet. Traf die Spitze des Cantilevers unter dem richtigen Winkel und mit ausreichender Kraft auf das Partikel auf, so wurde dieses ein Stück weit geschoben. Im Querschnittsprofil entlang einer solchen Spur (siehe Bild 26) ist dies deutlich zu erkennen.

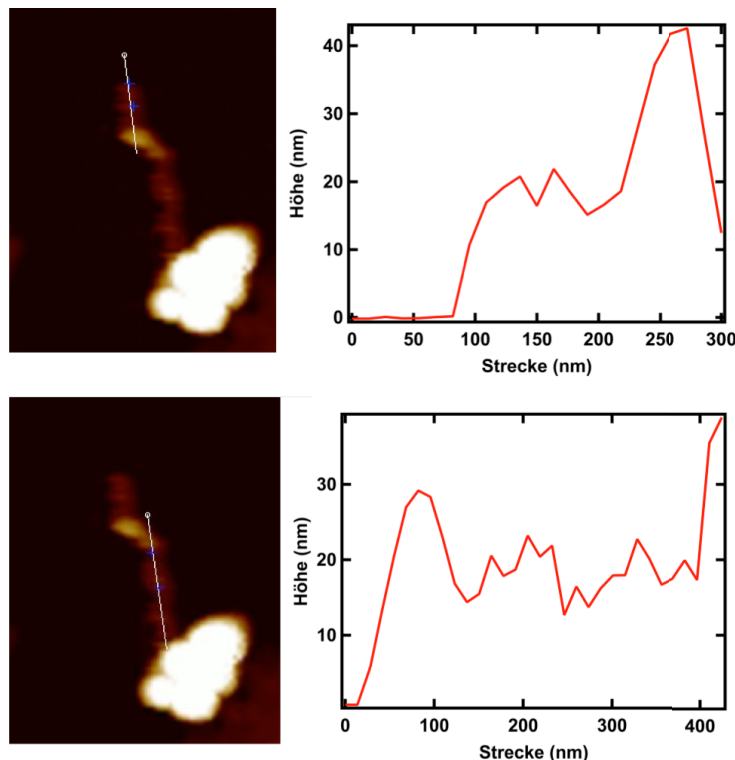


Bild 26: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme einer Partikelspur, die bei den Manipulationsexperimenten typischerweise auftritt mit dem zugehörigen Höhenprofil. Durch die seitliche Verschiebung in der Bahn wurden zwei Diagramme des Höhenprofils erstellt. Die Linien in den jeweiligen AFM-Aufnahmen markieren die Position des Querschnittsprofils. Im Diagramm ist passend zur AFM-Aufnahme erkennbar, dass die Höhe immer im Wechsel ansteigt, bis das Partikel geschoben wird und dann dadurch wieder abfällt.

Das Partikel wurde immer einige wenige Scanlinien weit abgebildet. Das Höhenprofil des Querschnitts stieg gemäß der Krümmung der Partikeloberfläche an. Nach wenigen aufgenommenen Linien, wurde es ein Stück weit geschoben und das Höhenprofil fiel dementsprechend ab. Dieser Vorgang wiederholte sich immer wieder, nach einer



zufälligen Anzahl an Scanlinien, bis das Partikel schließlich den Rand des Messbereiches erreicht hatte. Traf das Partikel vorher auf andere Partikel, so bildete sich ein Cluster und das Partikel wurde nicht mehr weiter bewegt, da die Adhäsion der Partikel untereinander, und die des Clusters zur Oberfläche, höher war als die eines einzelnen Partikels. Die Manipulation der Partikel ist also kein direkter, kontinuierlicher Prozess. Sonst müssten die Partikel nach dem ersten Kontakt mit der Spitze aus dem Bild verschwinden. Stattdessen wird das Partikel abwechselnd abgebildet oder entlang der langsamen Scanrichtung ein Stück weit geschoben.

Rasterte die Cantilever-Spitze über die Oberfläche, wurden manche Partikel nur kurz verschoben und bewegten sich anschließend wieder in die Ausgangslage zurück. Allerdings ohne, dass das Partikel ausreichend weit bewegt wurde, um zweifelsfrei eine Manipulation nachzuweisen. Daher wurde als eindeutiges Kriterium festgelegt, dass eine Bewegung nur dann in die Statistik aufgenommen wurde, wenn sich das Partikel, um mindestens einen Partikeldurchmesser von seinem Ursprungsort wegbewegt hatte. In den AFM Aufnahmen zeigt sich dies zum Beispiel in einem verzerrten Partikel (siehe Bild 27).

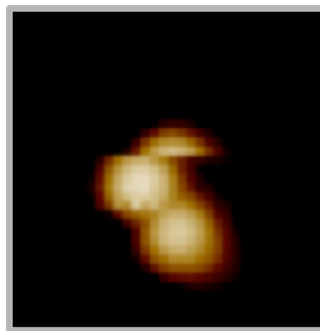


Bild 27: AFM-Aufnahme eines Partikels, das durch die Messspitze kurzzeitig verschoben wurde, ohne dauerhaft seine Position zu ändern.

Um statistisch aussagekräftige Messwerte zu erhalten, wurden in den jeweiligen Lösungen, mit den drei unterschiedlichen pH-Werten, jeweils, mindestens 25 Partikel bewegt. Insgesamt wurden 37 Bewegungsvorgänge für die pH 2 Lösung, 25 für die pH 6 und 31 in pH 9 Lösung ausgewertet. Aus diesen Messungen wurde für jeden pH-Wert die mittlere Kraft F_{push} bestimmt ab, der die Bewegung eingesetzt hatte (siehe Bild 28).

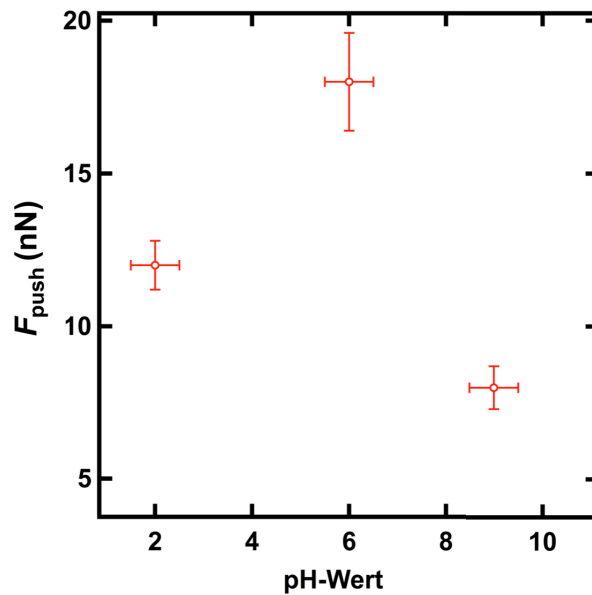


Bild 28:¹⁷⁰ Übersichtsgraph über die gemittelten Werte für F_{push} , in Abhängigkeit des pH-Wertes der umgebenden wässrigen Lösung. Der Fehler in X-Richtung entspricht der geschätzten Messabweichung der pH-Messung und der Fehler in Y-Richtung der Standardabweichung der gemittelten Messwerte.

Die Beobachtungen aus ersten Voruntersuchungen (siehe Bild 12) konnten dabei bestätigt werden: Für pH 9 wurde die geringste Kraft benötigt, um die Partikel mit der Messspitze zu bewegen, mit $F_{\text{push, pH9}} = 8 \text{ nN} \pm 1,4 \text{ nN}$. Etwas höher war die gemessene Kraft in der wässrigen Lösung bei pH 2 mit $F_{\text{push, pH2}} = 12 \text{ nN} \pm 1,6 \text{ nN}$. Die größte durchschnittliche Kraft von $F_{\text{push, pH6}} = 18 \text{ nN} \pm 3,2 \text{ nN}$ wurde in dem unbehandelten Milli-Q-Wasser mit pH 6 gemessen.



5.1.2 Abschätzung des intermolekularen Schermoduls

Die gemessenen Kräfte wurden genutzt, um wie in Abschnitt 4.1.3 gezeigt, zur besseren Vergleichbarkeit mit bekannten Größen, den Schermodul zwischen den beiden Materialien zu berechnen. Dazu benötigt man, zusätzlich zu den bereits gemessenen Parametern, die Adhäsionskraft der Partikel an der Oberfläche. Wie in 4.1.4 beschrieben, wurden die Adhäsionskräfte in einem separaten Experiment bestimmt. Dazu wurden Kraft-Abstands-Kurven mit Polystyrolpartikeln mit einem Durchmesser von $6,1\ \mu\text{m}$, die an einem Cantilever anstelle der Spitze befestigt wurden, aufgenommen. Die Adhäsion bewirkt, dass die Spitze des Cantilevers solange im Kontakt zur Oberfläche verbleibt, bis die Rückzugkraft stark genug ist, um den Kontakt zu lösen. Die Adhäsionskraft ist dabei abhängig von der die Spitze und Probe umgebenden Lösung und wurde daher für jede der drei verwendeten pH-Lösungen separat bestimmt. Da die Adhäsionskraft durch Partikel mit einem Durchmesser von $6,1\ \mu\text{m}$ gemessen wurde, wurden die Kräfte entsprechend normiert. Das heißt, die gemittelte Adhäsionskraft F_{adh} wurde durch den Partikelradius r der kolloidalen Probe dividiert, um den normalisierten Mittelwert zu erhalten. Der größte normierte Wert von $F_{\text{adh,pH6}}/r = 79,8\ \text{mN/m} \pm 3,0\ \text{mN/m}$ wurde für pH 6 bestimmt. Der kleinste wurde bei pH 9 gemessen, mit $F_{\text{adh,pH9}}/r = 8,8\ \text{mN/m} \pm 2,0\ \text{mN/m}$ und dazwischen mit $F_{\text{adh,pH2}}/r = 23,8\ \text{mN/m} \pm 3,1\ \text{mN/m}$ bei pH 2. Zur Vergleichbarkeit zu späteren Experimenten mit Partikeln aus Polystyrol mit einem Radius von $50\ \text{nm}$ wurde dieser Wert mit $50\ \text{nm}$ multipliziert, um die entsprechende Adhäsionskraft für Partikel dieser Größe zu erhalten. Auf diese Partikel skaliert, entspricht das nach aufsteigender Kraft sortiert, $0,4\ \text{nN} \pm 0,1\ \text{nN}$ bei pH 9, $1,2\ \text{nN} \pm 0,2\ \text{nN}$ bei pH 2 und $4,0\ \text{nN} \pm 0,2\ \text{nN}$ bei pH 6. Bereits bekannt, sind der Öffnungswinkel der Spitze $\alpha = 17,5^\circ$, der Partikelradius $r = 50\ \text{nm}$ und die vertikale Kraft F_{push} . Diese können in die Gleichungen 8-13 und 16 eingesetzt werden.

Tabelle 1: Über den Partikelradius normalisierte, pH-Wert abhängige Adhäsionskraft und die zugehörigen, berechneten Adhäsionskräfte für Partikel mit einem Radius von $50\ \text{nm}$. Die Messung erfolgte durch einzelne Kraft-Abstands-Kurven mit einer Polystyrolkugel mit einem Durchmesser von $6,1\ \mu\text{m}$, die an einem Cantilever anstelle der Spitze befestigt wurde. Die Fehler entsprechen der Standardabweichung.

	pH 2	pH 6	pH 9
Normalisierter Mittelwert $F_{\text{adh}}/r\ (\text{mN/m})$	$23,8 \pm 3,1$	$79,8 \pm 3,0$	$8,8 \pm 2,0$
Mittelwert der Adhäsionskraft für $r = 50\ \text{nm}\ (\text{nN})$	$1,2 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,1$

Daraus lassen sich die auftretenden Kräfte, der Kontaktradius zwischen Partikel und Substrat und insbesondere auch der intermolekulare Schermodul zwischen Polystyrol und Siliziumdioxid bestimmen (Siehe Tabelle 2).



Tabelle 2: Übersicht über die gemessenen und errechneten Kräfte bei unterschiedlichen pH-Werten.

	pH 2	pH 6	pH 9
Gemessene Kraft F_{push} (nN)	12,4	18,0	8,3
Normalkraft F_n (nN)	1,1	1,6	0,8
Reibungskraft F_{Fric} (nN)	3,6	5,2	2,4
Kontaktradius a (nm)	4,1	5,8	3,2
Schermodul τ (MPa)	66,1	48,2	75,1

Die auftretenden Normalkräfte F_n liegen zwischen 0,8 nN (pH 9) und 1,6 nN (pH 6). Die entsprechenden Reibungskräfte F_{fric} liegen zwischen 2,4 nN und 5,2 nN. Daraus ergeben sich für die pH abhängigen Kontaktradien 3,2 nm bei pH 9, 4,1 nm bei pH 2 und 5,8 nm bei pH 6. Diese Werte entsprechen den Erfahrungen von vorhergehenden Experimenten.¹⁷⁷ Über die Kontaktradien wurden Schermoduln von 48,2 MPa (pH 6), 66,1 MPa (pH 2) und 75,1 MPa (pH 9) bestimmt.

Zum Vergleich wurde, gemäß der Formeln 14 und 17, der, nach dem theoretischen Modell erwartete, effektive Schermodul τ_{eff} , zwischen den beiden Materialien, berechnet. Dazu wurden die Poisson Zahlen für Polystyrol¹⁸¹ $\nu_{PS} = 0,35$ und Siliziumdioxid⁵⁴ $\nu_{SiO_2} = 0,17$, sowie die zugehörigen Young-Moduli^{54,181} $E_{PS} = 3,3$ GPa und $E_{SiO_2} = 73,0$ GPa verwendet. Daraus ergibt sich ein effektives Young-Modul von $E_{eff} = 3,6$ GPa. Mit denselben Poisson Zahlen und den Schermoduln^{54,182,183} der beiden Einzelmaterialien $G_{PS} = 1,0$ GPa und $G_{SiO_2} = 31,4$ GPa, lässt sich der effektive Schermodul bestimmen zu $\tau_{eff} = 21,0$ MPa.

Die im Abschnitt zuvor (siehe Tabelle 2) experimentell bestimmten, effektiven Schermoduln lagen zwischen 48,2 MPa und 75,1 MPa. Über die pH-Werte gemittelt ergibt sich ein Durchschnitt von 63,0 MPa. Dieser experimentell bestimmte Wert für die Schermoduln liegt in der gleichen Größenordnung, wie der theoretische Wert von 21,0 MPa.

Die Abweichungen sind nicht ungewöhnlich groß, wenn man bedenkt, dass einige Näherungen gemacht werden mussten. Bei den experimentellen Werten musste der Kontaktradius beispielsweise mit dem JKR-Modell abgeschätzt werden. Bei der theoretischen Bestimmung des effektiven Schermoduls fällt außerdem auf, dass keine pH-Abhängigkeit im Modell berücksichtigt wurde. Da die Tribologie im Nanometerbereich ein relativ neues Forschungsgebiet ist, können die Messwerte mit

zukünftigen, verbesserten Modellen zu einer noch genaueren Berechnung genutzt werden. Mögliche Gründe für die Abweichung und die pH-Abhängigkeit der Messwerte werden in Kapitel 5.1.4 diskutiert.



5.1.3 Vergleich zur Kraftmessung der Manipulation im Kontakt-Modus des AFMs

Mit einem JPK Nanowizard II wurden vergleichbare Experimente zur Bestimmung der minimalen Manipulationskraft durchgeführt. Dabei wurde die Messspitze im Kontakt-Modus mit konstantem Abstand zur Oberfläche über die Probe verfahren (siehe Kapitel 2.4.) und so die Haftreibungskraft bestimmt, die nötig war, um Polystyrolpartikel mit einem Durchmesser von 500 nm in Luft zu bewegen. Die benötigte Kraft F_R , zur Überwindung der Reibung wurde auf einer Siliziumdioxid-Probe und einer Deckglas-Probe bestimmt. Für Siliziumdioxid wurden $F_{R, SiO_2} = 54,8$ nN und für Glas $F_{R, Glas} = 56,5$ nN gemessen.¹⁷⁷

Außerdem wurden die Messungen mit denselben, sphärischen Polystyrolpartikeln auf einem Deckglas in Milli-Q Wasser mit einem pH Wert von 6 wiederholt. Die gemessene Kraft, war mit $F_{R, pH6} = 5,2$ nN¹⁷⁷ um etwa einen Faktor von 10 niedriger als die für die Partikel an der Raumluft als umgebendes Medium. Verglichen mit den Werten aus Tabelle 2 für $F_{fric, pH6} = 5,2$ nN fällt die genaue Übereinstimmung auf. Diese exakte Übereinstimmung ist zufällig, da die Partikel unterschiedliche Größen und durch die unterschiedlichen Messmethoden verschieden starke Normalkräfte auf die Partikel ausgeübt wurden, die sie auf die Oberfläche drückten. Dennoch zeigt es, dass die Größenordnung bei beiden Experimenten übereinstimmt obwohl die Manipulationsmethoden unterschiedlich waren.



5.1.4 Diskussion

Stichprobenartig wurden einzelne Kraft gegen Z-Piezo-Position (F-Z) Kurven während der Peak-Force-Tapping-Mesungen gespeichert. Ein Beispiel für ein Manipulations-Ereignis, das bei einer F-Z Kurve festgehalten wurde, zeigt Abbildung 29.

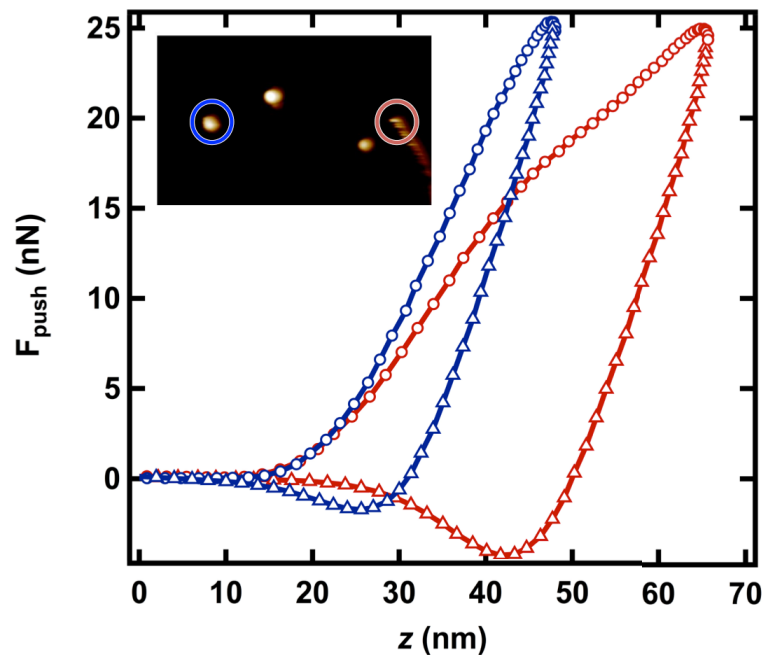


Bild 29.¹⁷⁰ F-Z Kurven eines bewegenden und eines am Substrat haftenden Partikels im Vergleich. Die blaue F-Z Kurve wurde auf dem im Bild blau umkreisten Partikel (links) aufgenommen. Im Annäherungsteil der Kurve, dargestellt durch blaue Kreise, steigt die Kraft langsam an, bis der Maximalwert erreicht wird. Am Umkehrpunkt beginnt der Cantilever sich wieder von der Oberfläche zu entfernen und die aufgebrachte Kraft lässt nach - zu sehen in der Kurve mit den blauen Dreiecken. Die Kurve zeigt einen negativen Kraftbereich, da der Cantilever am Partikel ziehen muss, um die Adhäsion zwischen Spitze und Partikel zu überwinden. Die rote Kurve wurde auf dem rot eingekreisten Partikel aufgenommen. Durch die Ausführung dieser Messkurve wurde das Partikel bewegt, was an einem Knick im Hinweg (rote Kreise) zu erkennen ist.

Darauf zu sehen sind zwei Messkurven, aufgenommen bei pH 6. Die blaue Kurve wurde bei einem Partikel aufgenommen, das sich bei dieser Maximalkraft noch nicht bewegt hatte. Das zugehörige Partikel ist mit einem blauen Kreis gekennzeichnet. Die rote Kurve wurde an dem in rot eingekreisten Partikel aufgenommen, in dem Moment in dem es bewegt wurde. Die Teile der Messkurven, die durch Kreise dargestellt sind, sind die Messungen während des Annäherns an die Oberfläche, beziehungsweise an die darauf befindlichen Partikel. Die Dreiecke kennzeichnen hingegen die Messdaten beim Zurückziehen der Spitze des Cantilevers.

Die Differenz zwischen dem Minimum der Rückwegkurve und der Kraftnulllinie entspricht der Adhäsionskraft. Es ist erkennbar, dass auf beiden Partikeln die Adhäsionskraft kleiner als 5 nN war. Die Maximalkraft, die die Spitze in diesem



Beispiel auf die Partikel ausübte, betrug etwas weniger als 25 nN. Wie in Abschnitt 4.1.2 bereits erwähnt wurde, können daher die adhäsiven Kräfte beim Zurückziehen als Ursache für die Partikelbewegung vernachlässigt werden, da die repulsiven Kräfte beim Abbilden überwogen.

Die Steigung des Hinweges der F-Z Kurve entspricht der Steifigkeit der Probe. Bei weichen Proben verursacht ein Teil der Cantileverbewegung keine Verbiegung, sondern eine Verformung des Materials und die Spitze dringt in die Probe ein. In der Annäherungskurve beim sich nicht bewegenden Partikel (blaue Kreise), ist ein nahezu linearer Verlauf erkennbar. Eine F-Z Kurve auf dem Siliziumdioxid Untergrund (hier nicht abgebildet) sieht fast identisch aus. Beim sich bewegenden Partikel sieht man in der Annäherungskurve (rote Kreise) einen Knick bei einer Z-Piezo Position von etwa 40 nm. Die Steigung wird geringer, generell würde dies einem weniger steifen Material entsprechen. Da das Material der beiden Kugeln jedoch identisch ist, ist dies ein deutliches Zeichen dafür, dass das Partikel unter dem Druck des Cantilevers nachgegeben und sich bewegt hat. Das Ausweichen des Partikels lässt es dann in der F-Z Kurve weicher erscheinen.

Zur Ermittlung von Kraft-Abstands-Kurven wird die Position des Z-Piezoes, wenn die genaue Lage der Oberfläche bekannt ist, umgerechnet in die Entfernung zur Oberfläche. Bild 30 zeigt die Messungen von Kraft-Abstands-Kurven im Rahmen der Adhäsionsexperimente wie in Kapitel 4.1.4 beschrieben.

Dabei wurde eine an einem Cantilever befestigte Polystyrolkugel, mit 6,1 µm Durchmesser, in Lösungen mit drei verschiedenen pH-Werten (pH 2, pH 6 und pH 9) als Sonde genutzt. Bild 30a zeigt die Annäherungskurven für die drei unterschiedlichen pH-Werte. In einem Abstand von etwa 60 nm zur Oberfläche erkennt man, dass die Kurven für pH 9 und pH 6 langsam steigen. Eine Steigung kommt dadurch zustande, dass die Sonde, und damit der Cantilever, von der Oberfläche abgestoßen werden und sich somit der Cantilever verbiegt. Diese Abstoßung wird von den langreichweitigen Kräften der elektrochemischen Doppelschicht hervorgerufen, da sich das Partikel noch nicht im Kontakt zur Oberfläche befindet.¹⁸⁴⁻¹⁸⁶

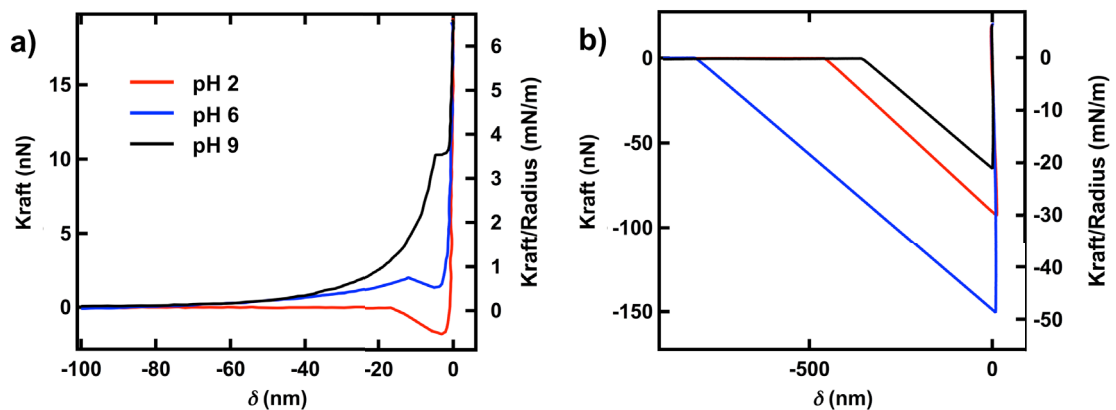


Bild 30:¹⁷⁰ Hin- a) und Rückweg b) von Kraft-Abstands-Kurven. An einem Cantilever ohne Spitze wurde eine Polystyrolkugel befestigt. Mit diesem wurden dann Kraft-Abstands-Kurven auf einer Siliziumdioxidoberfläche in Lösungen mit pH 2, pH 6 und pH 9 aufgenommen. In der Hinweg-Kurve bei pH 2 ist ein Minimum durch die Anziehung zwischen Oberfläche und Partikel deutlich zu erkennen. Durch die langreichweitige Coulombabstoßung auf Grund der gleich geladenen Oberflächen der Polystyrolkugel und der Siliziumdioxid Probe, steigt die repulsive Kraft bei pH 6 leicht an, während sich der Cantilever der Oberfläche nähert. Die anziehende Kraft, bevor er auf die Oberfläche trifft, ist nur noch schwach erkennbar. Bei pH 9 ist dieses Verhalten nochmal stärker ausgeprägt. Befindet sich das Polystyrolpartikel in Kontakt zur Siliziumdioxidoberfläche, muss beim Zurückziehen des Cantilevers b) die Adhäsion überwunden werden. In b) ist zu erkennen, dass die Adhäsionskraft im Milli-Q Wasser bei pH 6 am stärksten ist, in der wässrigen Lösung bei pH 9 am schwächsten und dass sie für pH 2 dazwischen liegt.

Wie im Grundlagen-Teil (Kapitel 2.1) dieser Arbeit bereits beschrieben wurde, besitzen viele Materialien ein pH-abhängiges Zetapotential. Bild 3 zeigt die Oberflächenladungen für Polystyrol und Siliziumdioxid in Abhängigkeit des pH-Wertes der umgebenden Lösung. Der Punkt an dem Siliziumdioxid neutral geladen ist, ist zwischen pH 2,0 und pH 3,7.¹⁴⁸ Für Polystyrol liegt dieser Punkt zwischen pH 2,0 und pH 4,0.^{149,150}

Bei pH 2 sind also beide Materialien nahezu neutral, in Bild 30a ist daher auch nahezu keine Repulsion durch Kräfte der elektrochemischen Doppelschicht erkennbar. Bei pH 6 sind beide Oberflächen leicht negativ geladen. Dies zeigt sich in einer leichten Steigung der Kurve bei einem Abstand zwischen 60 nm und etwa 15 nm. Bei pH 9 sind beide Materialien stärker gleichartig geladen und daher ist auch die Repulsion durch die Coulombkräfte stärker. Dies ist auch deutlich sichtbar in der Annäherungskurve, die bei pH 9 am stärksten ansteigt. Bei pH 6 und pH 9 sind die langreichweitigen Coulombkräfte stärker als die der attraktiven Van-der-Waals-Kräfte, die dadurch geschirmt werden. Der Verlauf der drei Messkurven entspricht damit genau den theoretischen Erwartungen gemäß der Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) Theorie¹⁸⁴ und kann damit vollständig erklärt werden.

Bei Betrachtung des Rückweges in Bild 30b fallen allerdings Unterschiede dazu auf. Ist das Polystyrolpartikel in Kontakt mit dem Siliziumdioxid-Substrat, so ändert sich das Kräfteverhältnis zwischen den Lösungen mit den unterschiedlichen pH-Werten. Um den Kontakt zu lösen, benötigt man in diesem Beispiel für die Messungen in pH 9 eine Kraft



von 64,6 nN. Die zweitkleinste Kraft wurde jedoch nicht bei pH 6, wie es der Hinweg und die Oberflächenladung erwarten ließen, sondern bei pH 2 mit 92,6 nN gemessen. Bei pH 6 wurde die größte Adhäsionskraft mit 149,6 nN gemessen. Über die Oberflächenladung gemäß des Zetapotentials kann dieses Verhältnis nicht erklärt werden. In Tabelle 1 wurden die Adhäsionskräfte, die mit dem Polystyrolpartikel mit einem Durchmesser von 6,1 µm gemessen wurden, für ein 100 nm großes (im Durchmesser) Partikel umgerechnet. Die Adhäsionskräfte liegen dann zwischen 0,4 nN und 4,0 nN.

Um den Beitrag der Van-der-Waals-Kraft zur Adhäsionskraft abzuschätzen, wurde sie näherungsweise berechnet mit:

$$F_{vdW} = -\frac{HR}{6D^2} \quad (18)$$

mit der berechneten Hamaker Konstante für das Dreistoffsystem aus Siliziumdioxid, Wasser und Polystyrol $H_{123} = \sqrt{H_{131}H_{232}}$, aus den Hamaker-Konstanten für Siliziumdioxid-Wasser-Siliziumdioxid, $H_{131} = 0.84 \cdot 10^{-20}$ J und Polystyrol-Wasser-Polystyrol, $H_{232} = 1.10 \cdot 10^{-20}$ J.¹⁸⁷ Der Kontaktradius kann aus Tabelle 2 für pH 6 übernommen werden und der intermolekulare Abstand $D = 0.165$ nm¹⁸⁸ kann als Abstand des Partikels im Kontakt zur Oberfläche angenommen werden. Dadurch berechnet sich die Van-der-Waals-Kraft zu $F_{vdW} = 0,3$ nN. Dieser Wert ist deutlich kleiner als die gemessenen Adhäsionskräfte, insbesondere bei den Messungen in der pH 6 Lösung, liegt mehr als ein Faktor 10 zwischen dem berechneten Wert von 0,3 nN und dem gemessenen Wert von 4,0 nN. Dieser Unterschied liegt unter anderem an den folgenden, gemachten Näherungen zur Abschätzung der Kräfte:

Van-der-Waals-Kräfte treten auch in den Bereichen ohne direkten Kontakt auf, beispielsweise ringförmig um die Kontaktfläche. Die Kräfte pro Fläche sind in diesem Ring zwar geringer, weil der Abstand zwischen Substrat und Partikel größer ist, die Fläche ist jedoch größer. Die Näherung berücksichtigt außerdem keine pH-Abhängigkeit. Gerade in diesem Bereich befinden sich je nach pH-Wert H_3O^+ und OH^- Ionen. Diese Ionen können die Van-der-Waals-Kraft abschirmen.^{148,152} Toikka *et al.* haben außerdem gezeigt, dass die Rauigkeit der Partikel und der Probe, die Adhäsion in Abhängigkeit des pH-Wertes ändern kann.¹⁸⁹ Polystyrol ist hydrophob (Kontaktwinkel circa 90°)^{190,191} und obwohl Siliziumdioxid leicht hydrophil ist (Kontaktwinkel von ca. 40°)^{182,183} können hydrophobe Kräfte auftreten, die bis heute noch nicht komplett verstanden sind.¹⁸⁴ Diese Kräfte ändern sich in Relation zum pH-Wert der umgebenden Lösung.¹⁵⁰ Eine Begründung dafür könnte beispielsweise die Änderung des Kontaktwinkels von Wasser auf Siliziumdioxid sein, der von fast 40° bei pH 5 auf unter 20° bei pH 13 abfällt.¹⁹² Die Affinität zwischen Wasser und Polystyrol beziehungsweise Siliziumdioxid ist offenbar abhängig von der Konzentration an Elektrolyten in der wässrigen Lösung.^{193,194} Zusätzlich muss noch berücksichtigt werden, dass es sich um kein System mit lediglich drei Stoffen handelt, sondern dass Luftblasen im Wasser



gelöst sein können, die wiederum die Grenzflächenkräfte zwischen den Materialien beeinflussen können. Die Konzentration dieser Luftblasen ist ebenfalls pH-abhängig wie von Troncoso *et al.* gezeigt wurde.¹⁹⁵ Diese Luftblasen beeinflussen auch die Reichweite von elektrostatischen Wechselwirkungen. Die Einflüsse der physikochemischen Kräfte auf der Nanometerskala sind jedoch noch nicht ausreichend erforscht. Dieses Themenfeld bedarf daher noch weiterführender Untersuchungen. Die Messungen und die Ergebnisse, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, können aber wichtige Erkenntnisse liefern, um diese Wechselwirkungen in Zukunft besser zu verstehen.

5.2. Fluoreszenz-Experimente zur Partikelbewegung

5.2.1 Manipulation von teilweise fluoreszierenden Nanopartikeln an Luft

Die Manipulationsexperimente zur Bestimmung der Bewegungsmuster der Partikel wurden zunächst an Luft durchgeführt. Der verwendete Cantilever war vom Typ Scanasyst-Air und die Partikel wurden zunächst im Manipulationsmodus mit konstantem Abstand zur Oberfläche durchgeführt (siehe Kapitel 2.4). Um die Fluoreszenz der Partikel beobachten zu können, musste das Substrat auf Grund des Versuchsaufbaus transparent sein. Abbildung 31 zeigt beispielhaft für mehrere, ähnlich verlaufende Experimente, die Fluoreszenzmikroskopie-Aufnahmen einer Partikelmanipulation an Luft.

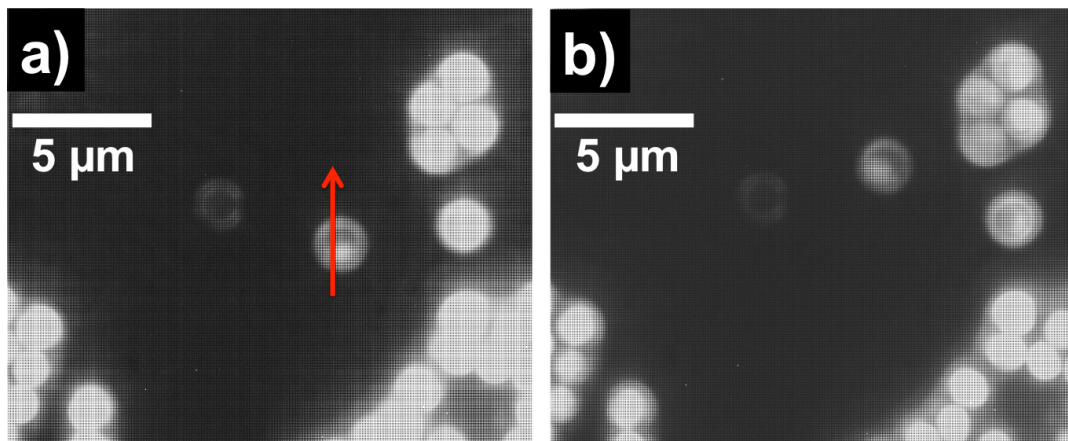


Bild 31: Aufnahme eines halb fluoreszierenden Partikels mit einem Fluoreszenzmikroskop vor und nach der Manipulation. Neben einigen ungebleichten Partikeln, ist im Zentrum des Bildes ein halbseitig fluoreszierendes Polystyrolpartikel zu erkennen. Ein roter Pfeil markiert die Trajektorie der Spitze des Cantilevers. Der fluoreszierende Teil des Partikels befindet sich vor der Manipulation im Bild an der unteren Seite des Partikels. Nach der Manipulation, in Bild b) zu sehen, wurde das Partikel verschoben und zusätzlich hat sich der fluoreszierende Teilbereich im Uhrzeigersinn gedreht.

Die Abbildung zeigt Fluoreszenzpartikel aus Polystyrol mit einem Durchmesser von $2\ \mu\text{m}$. Ein Partikel im Zentrum wurde komplett gebleicht, so dass nur noch ein äußerer Ring zu sehen ist. Dieser Ring kann bei fast allen Partikeln unterschiedlich stark beobachtet werden. Möglicherweise könnten diese Ringe durch ein unvollständiges Bleichen entstehen. Dies kann passieren, wenn der Farbstoff nicht homogen im Partikel verteilt ist und sich am Rand der Partikel sammeln würde. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass durch die Beleuchtung, die senkrecht von unten kommt, der Winkel zum Rand der Partikel so steil wird, dass die Lichtintensität pro Fläche abnimmt, wodurch an den Rändern weniger stark gebleicht wurde. Es könnten allerdings auch Beugungsringe sein, da die Partikel in einer vergleichbaren Größenordnung sind wie die Wellenlänge des Lasers ($532\ \text{nm}$). Allerdings wird das Anregungslicht im Fluoreszenz-Mikroskop durch einen Filter geblockt. Daher ist es wahrscheinlicher, dass es Beugungsringe an der Öffnung der Linsenblende sind. Dadurch dass das Fluoreszenzlicht eine scharf



definierte Wellenlänge hat, kann es an der Öffnung der Blende des Objektives zu Beugung kommen (der erste Ring dieser Beugung wird als Airy-Scheibchen bezeichnet). Da nicht abschließend geklärt werden kann, wodurch diese Ringe verursacht werden und da in manchen Aufnahmen bei starker Vergrößerung ein zweiter Ring, schwach erkennbar ist, werden diese Ringe im Folgenden, auch wenn es nicht eindeutig erwiesen ist, als Beugungsringe bezeichnet.

In der Mitte des Bildes (Bild 31) befindet sich ein teilweise gebleichtes Partikel, das sich für die Manipulationsexperimente eignete. Auf Grund des thermischen Driftes und der unvermeidbaren Instabilitäten im Versuchsaufbau war es wegen der geringen Partikelgröße nicht möglich die Partikel exakt mittig zu treffen, da sie sich in Relation zur Messspitze während der Messung permanent leicht bewegten. Jedoch war es möglich abzuschätzen, wie sich die Spitze in Relation zu den Partikeln bewegt hatte, indem man anschließend eine weitere Aufnahme mit eingeschalteter Hintergrundbeleuchtung erstellte. In Bild 31 ist daher die geschätzte Trajektorie der Spitze als roter Pfeil eingezeichnet. Die Pfeilrichtung gibt dabei die Richtung der Bewegung der Spitze an und die Länge des Pfeiles entspricht der Länge des zurückgelegten Weges. Im Vergleich von 31a zu 31b zeigt sich, dass das Partikel entlang der Manipulationsrichtung um etwa 1,5 Partikelradien geschoben wurde. Durch den fluoreszierenden Teil des Partikels können jedoch noch zwei weitere Informationen aus den Bildern abgelesen werden. Zum Einen ist das Partikel nicht gerollt, da die Fläche des fluoreszierenden Anteils gleich geblieben ist und sich immer noch am Rand des Partikels befindet. Zum Anderen hat sich das Partikel im Uhrzeigersinn um seine Z-Achse senkrecht zur Partikeloberfläche gedreht. Zu Beginn der Messung war der hellste Punkt des Partikels, bei Betrachtung des Bildes, an der unteren Seite des Partikels. In der Aufnahme nach der Manipulation befand sich der fluoreszierende Teil des Partikels um etwa 40° im Uhrzeigersinn gedreht im Bild an dessen linker, unterer Seite. Das Partikel hat sich also um seine Z-Achse, die senkrecht zur Probenoberfläche steht, gedreht.

Ein makroskopisches Objekt, wie beispielsweise ein flacher Zylinder, dreht sich umso mehr um seine Z-Achse, je weiter der Angriffspunkt von dessen Zentrum entfernt ist. (Auf Grund der Adhäsion des Nanopartikels zur Probenoberfläche eignet sich ein flacher Zylinder besser zum Vergleich als eine Kugel, da diese eine kleinere Kontaktfläche zum Untergrund hat und leichter rollen würde.) Greift die Kraft, die den Zylinder bewegt, exakt an dessen Massenschwerpunkt an, so vollführt der Zylinder eine reine Translationsbewegung ohne sich zu drehen. Greift die Kraft allerdings am äußeren Rand des Zylinders an, dann dreht sich der Zylinder um seine Z-Achse, während nahezu keine Translationsbewegung stattfindet. Ob dieses Verhalten auf Objekte der Mikrometerskala übertragbar ist wurde anhand der folgenden Experimente geklärt. Da es aus oben genannten Gründen jedoch schwierig war, die Partikel exakt in ihrer Mitte zu treffen, wurden sie möglichst weit vom Zentrum entfernt berührt. Abbildung 32 zeigt



Momentaufnahmen dieses Experimentes (das gesamte Experiment kann als Video auf der beigefügten CD unter dem Dateinamen „Kontrolliertes-Schieben-Drehen-2“ gefunden werden).

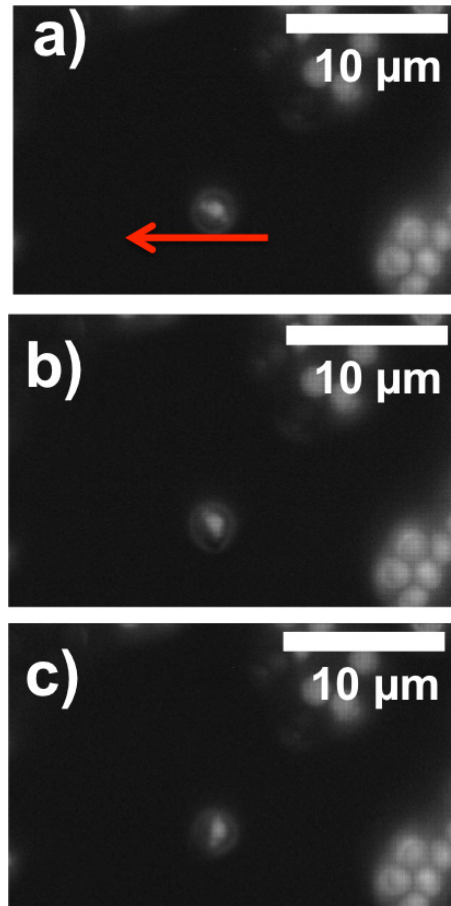


Bild 32: Aufnahmen eines halbseitig gebleichten Partikels vor der ersten a), während der zweiten b) und nach der dritten c) Manipulation durch die Messspitze des AFMs. Das Partikel wurde insgesamt drei mal mit der Spitze des Cantilevers an seiner Unterseite gestreift so wie es der Pfeil in a) andeutet. Der rote Pfeil markiert die Trajektorie der Messspitze, die während der drei Manipulationen nicht verändert wurde. Zur besseren Sichtbarkeit des Partikels wurde in b) und c) auf das Einzeichnen des Pfeiles verzichtet. Die letzte Aufnahme der Reihe zeigt das Partikel nach der Manipulation. Insgesamt wurde das Partikel um etwa 64° gedreht. Die Partikelposition hat sich dabei während der Manipulation nicht merklich verändert.

Im ersten Bildteil ist erneut die Bahn der Messspitze als Pfeil eingezeichnet. Die Spitze des Cantilevers bewegte sich dabei insgesamt dreimal entlang des in Bild 32a eingezeichneten Pfeiles. Zur besseren Sichtbarkeit des Partikels wurde auf die Darstellung der Trajektorie der Spitze in Bild 32b und 32c verzichtet. Bei der Bewegung berührte die Messspitze, das Partikel an seinem äußersten Punkt (am Äquator des Partikels). Bild 32b zeigt das Partikel während des zweiten Manipulationsvorganges. Anhand der relativen Position des manipulierten Partikels zu den Partikel-Agglomeraten an der rechten Bildseite, lässt sich feststellen, dass das Partikel seine Position nicht oder nur minimal verändert hat. Misst man den Winkel zwischen der Achse entlang des Übergangs zwischen fluoreszierendem und gebleichtem



Teil des Partikels und der unteren, horizontalen Bildkante, erhält man für die Partikelorientierung vor der Manipulation einen Winkel von 30° . Dieselbe Messung nach der Manipulation ergibt einen Winkel von 94° , das Partikel wurde also um 64° im Uhrzeigersinn gedreht.

Dadurch konnte bestätigt werden, dass analog zu den eingangs erwähnten makroskopischen Bewegungsmustern, das Verhältnis von der Drehung um die Z-Achse zur Translationsbewegung von der Entfernung der angreifenden Kraft zum Massenschwerpunkt des Objektes ist.

Darüber hinaus konnte beobachtet werden, dass Spitze und Partikel sich einander anziehen. Auch wenn sich die Spitze des Cantilevers noch knapp vor oder hinter dem Partikel befand wurde das Partikel von der Spitze angezogen, so dass es dennoch der Bewegung folgte und dadurch gedreht wurde. Auch in den Manipulationsexperimenten in der Art wie im Beispiel von Bild 31 gezeigt wurde, kann diese Anziehung beobachtet werden. Besonders deutlich ist diese Anziehung in Bild 33 belegt (das gesamte Experiment ist als Video auf der beigefügten CD mit dem Dateinamen „Kontrolliertes-Schieben-Partikel-2b“ zu sehen).

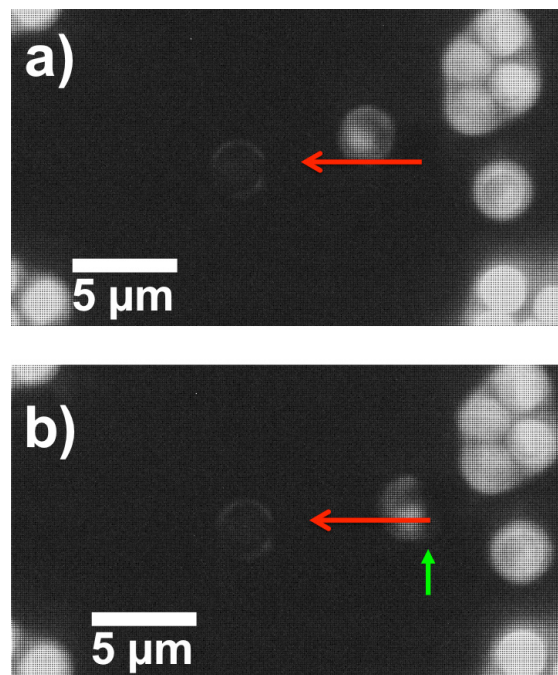


Bild 33: Zwei Fluoreszenzmikroskopie-Aufnahmen zur Veranschaulichung der Anziehung zwischen Partikel und Spitze des Cantilevers. Der rote Pfeil markiert erneut die Trajektorie der Messspitze. Sobald die Spitze in Kontakt zur Oberfläche kam und die Bewegung im Bild von rechts nach links startete, wurde das Polystyrolpartikel von diesem angezogen, so dass es sich entgegen der Bewegungsrichtung des Cantilevers auf diesen zu bewegte. In b) ist der Kontakt zwischen der Spitze des Cantilevers und dem Partikel anhand eines Schattens (siehe kleiner, grüner Pfeil) zu erkennen, der den rechten Teil des Partikels abdeckt. Bei der Bewegung des Partikels in Richtung der Messspitze hat sich dieses entgegen des Uhrzeigersinnes gedreht. Anschließend an die gezeigten Aufnahmen wurde das Partikel noch in Richtung des komplett gebleichten Partikels im linken Teil der Bildmitte geschoben – hier nicht gezeigt.



Bei dieser Messung wurde das Partikel von der Spitze des Cantilevers angezogen, während Diese an die Probenoberfläche angenähert wurde. Die Bewegung hat weniger als 1/6 Sekunden gedauert, weil die Kamera 6 Bilder pro Sekunde aufgenommen hat und die in Abbildung 33a und 33b gezeigten Bilder direkt aufeinanderfolgende Aufnahmen zeigen. Das Partikel hat sich etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ entgegen der geplanten Bewegungsrichtung des Cantilevers bewegt und wurde anschließend von der Messspitze über die Probe geschoben. Ursächlich für diese Adhäsion ist die Kapillarkraft. Wie in Kapitel 2.1 bereits erklärt wurde, befindet sich ein dünner Flüssigkeitsfilm auf der Spitze des Cantilevers und auf dem Partikel. Wenn eine je nach relativer Luftfeuchtigkeit kritische Distanz zwischen Partikel und Messspitze erreicht wird, berühren sich die beiden Flüssigkeitsfilme und es kommt zu einer Anziehung. Es gibt bereits Arbeiten, in denen ausschließlich mit Hilfe dieser Kapillarkraft Partikel manipuliert wurden.⁶⁸⁻⁷⁰

Dennoch war die Adhäsion zwischen Spitze und Partikel immer geringer als die zwischen Partikel und Substrat, so dass nach dem Zurückziehen der Spitze die Partikel auf dem Substrat in ihrer endgültigen Position verblieben sind und nicht an der Spitze hafteten. Abgesehen von wenigen Ausnahmen, lieferten alle Manipulationselemente ähnliche Ergebnisse. Die Partikel wurden geschoben, glitten daher über die Oberfläche und drehten sich dabei je nach Entfernung des Angriffspunktes der Spitze des Cantilevers zum Zentrum des Partikels um ihre Z-Achse. Ein Rollen der Partikel konnte zu keiner Zeit beobachtet werden.



5.2.2 Manipulation von teilweise fluoreszierenden Nanopartikeln in wässrigen Lösungen

Da die Adhäsion zwischen Oberfläche und Partikel und zwischen Messspitze und Partikel die Bewegung der Partikel stark beeinflussen, wurden die Messungen in Milli-Q Wasser mit einem pH-Wert von 6 wiederholt, um zu überprüfen ob sich die Beobachtungen der Messungen an Luft bestätigen lassen. Durch die reduzierte Adhäsion zur Oberfläche wurde erwartet, dass die Partikel eventuell ein anderes Bewegungsverhalten zeigen könnten. Bild 34 zeigt beispielhaft eine Messreihe, einer Manipulation in Milli-Q Wasser mit einem pH-Wert von 6.

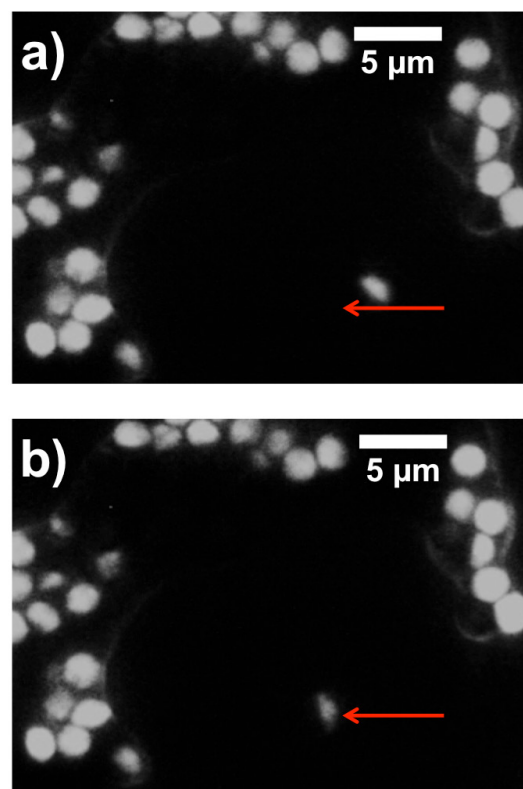


Bild 34: Typisches Beispiel einer Partikelmanipulation in Milli-Q Wasser mit pH 6. Beide Beobachtungen (Snap-into-contact und gleiten der Partikel mit einer Drehung um die Z-Achse) die anhand von Messungen in Luft erklärt wurden, sind hier zu sehen: Die Messspitze wurde entlang des roten Pfeiles bewegt. Als sich die Spitze des Cantilevers ausreichend nahe an das halbseitig gebleichte Partikel angenähert hatte (hier nicht zu sehen), wurde dieses von der Spitze angezogen, im Bild entspricht dies einer Bewegung nach rechts unten. Erkennbar ist diese Bewegung im Bild daran, dass das Partikel trotz einer rein horizontalen Bewegung der Messspitze (von rechts nach links) nach der Messung weiter unten im Bild, auf Höhe des Pfeiles liegt. Anschließend wurde es bis zum Endpunkt der Bewegung der Messspitze geschoben und blieb dort liegen nachdem die Spitze von der Oberfläche zurückgezogen wurde. Während der Manipulation hat sich das Partikel um circa 30° im Uhrzeigersinn gedreht.

Diese Messung wurde als Beispiel gewählt, weil sie beide Phänomene zeigt, die auch bei den Experimenten in Luft beobachtet werden konnten: Die Spitze des Cantilevers näherte sich auf ihrem Manipulationsweg, von rechts nach links im Bild, dem Partikel. Dieses wurde zunächst durch adhäsive Kräfte zur Messspitze hingezogen, so dass es mittig auf dem Manipulationsweg lag und wurde dann von der Spitze bis zum Ende der



Strecke geschoben. Dabei drehte sich das Partikel um etwa 30° im Uhrzeigersinn um seine Z-Achse. Die Adhäsion zwischen Spitze und Partikel ist in diesem Fall nicht auf die Kapillarkraft zurückzuführen, sondern beispielsweise auf hydrophobe Kräfte. Die Kräfte, die in Flüssigkeiten dominieren sind näher in Kapitel 5.1.4 behandelt.

Neben den Gemeinsamkeiten zu den Messungen an Luft gab es jedoch einen Unterschied. Bei etwa der Hälfte der Messungen löste sich das Partikel nach der Manipulation beim Zurückziehen der Messspitze von der Oberfläche und blieb stattdessen an der Spitze haften.

Die starke Adhäsion zwischen Spitze und Partikel unterdrückte vermutlich eine Rollbewegung, wie sie von Korayem *et. al.* für Partikel, größer als 500 nm theoretisch erwartet wurde.¹³¹ Es wurde vermutet, dass sich die Partikel durch eine geringere Adhäsion zum Substrat leichter von diesem lösen und daher auch leichter über dieses rollen können. Da die Messungen in Abschnitt 5.1.2 die geringste Adhäsion und Reibung für Partikel bei pH 9 zeigten, wurden die Messungen daher in einer basischen Lösung durchgeführt. Bei den Messungen in pH 9 war die Adhäsion zwischen Partikel und Oberfläche jedoch so gering, dass die Partikel bei jeder Berührung durch die Messspitze an dieser anhafteten und nicht mehr gelöst werden konnten. Dadurch konnten keine verwertbaren Messungen erstellt werden. Zusätzlich wurden, offenbar durch das Aufbringen der basischen Lösung auf die Probe, bereits einige Partikel von der Oberfläche gelöst. Dadurch konnten Partikel und auch ganze Agglomerate von Partikeln beobachtet werden, die sich chaotisch in der Nähe der Oberfläche, jedoch ohne Kontakt zu dieser durch den Flüssigkeitstropfen bewegten. Die Partikel waren unscharf im Fluoreszenzmikroskop zu sehen. Deshalb müssen Diese, oberhalb der Fokusebene, jedoch weniger weit, als $7\text{ }\mu\text{m}$ von der Oberfläche entfernt gewesen sein. Denn alles, was weiter als $7\text{ }\mu\text{m}$ von der Oberfläche entfernt war, war nicht mehr im Fluoreszenzbild des Mikroskops zu sehen. Anhand der Veränderung der Unschärfe konnte auch eine Bewegung in Z-Richtung erkannt werden. Näherte sich ein solches Partikel oder Partikel-Agglomerat dem Cantilever oder der Spitze von diesem, so wurde es durch Adhäsion angezogen und blieb daran haften.

Auf Grund dieser starken Adhäsion zwischen Partikel und Spitze des Cantilevers wurden weitere Manipulationsmethoden erdacht, um den Einfluss der Messspitze zu minimieren und dadurch eine mögliche Unterdrückung der Rollbewegung durch die Spitze auszuschließen.



5.2.3 Rollende Mikropartikel

Damit die Partikel bewegt werden und gleichzeitig der Kontakt zur Spitze des Cantilevers reduziert wird, wurden Methoden entwickelt, um die Partikel mit einem Flüssigkeitsstrom in Bewegung zu versetzen. Eine Methode bestand darin, den Cantilever ohne Spitze mit einer Breite von 50 μm im intermittierenden Kontakt-Modus (Tapping-Modus) des AFMs zur Schwingung senkrecht zum Substrat anzuregen. In der Software gab es allerdings eine Limitierung, wodurch die auf den Setpoint gedämpfte Amplitude nicht größer als 2 V, also bei diesem Cantilever-Typ etwa 110 nm, eingestellt werden konnte. Da die Amplitude von dem vorderen Ende des Cantilevers zu dessen Basis am Chip hin abnimmt, wurde der Laserspot bewusst näher an das hintere Ende des Cantilevers eingestellt. Dort wurde dann die maximal mögliche gedämpfte Amplitude von 2 V gewählt, so dass die Amplitude des vorderen Endes größer war als diese 110 nm. Die Resonanzfrequenz in Flüssigkeit betrug etwa 6 kHz, allerdings wurde keines der Partikel bewegt, bevor der Cantilever in physischen Kontakt zu den Partikeln getreten ist. Durch die breite Angriffsfläche des Cantilevers ohne Spitze hafteten die Partikel direkt nach dem Kontakt an dem Cantilever an und konnten nicht mehr abgelöst werden.

Eine weitere Methode bestand darin, erneut mit dem Cantilever ohne Spitze Verwirbelungen vor diesem zu erzeugen. Allerdings nicht im intermittierenden Kontakt-Modus, sondern im Kontakt-Modus. Dazu wurde mit dem Cantilever eine Fläche von $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/s gescannt. Dadurch sollte eine Strömung erzeugt werden, die die Partikel bewegen sollte, ohne dass sie der Cantilever berührt. Erneut konnten die Partikel nicht manipuliert werden, bevor der Cantilever in physischen Kontakt zu den Partikeln getreten ist. Wurden die Partikel berührt, wurden sie mit ihm in seiner Scanbewegung mitgeführt. Im Gegensatz zu den Experimenten im Tapping-Modus lösten sie sich jedoch unregelmäßig an anderen Stellen der Scanbewegung wieder vom Cantilever. Bild 35 zeigt diese Ereignisse sehr deutlich.

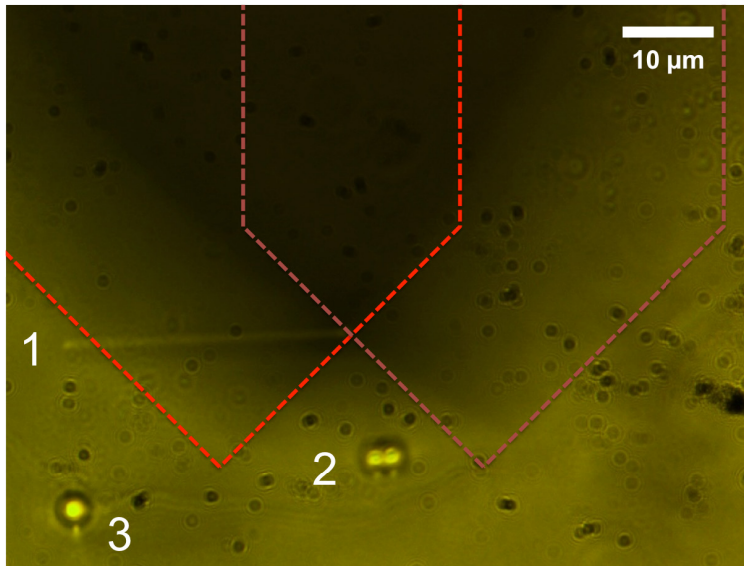


Bild 35: Fluoreszenzmikroskop-Aufnahme von fluoreszierenden Polystyrolpartikeln mit zusätzlicher Hintergrundbeleuchtung. Durch die Hintergrundbeleuchtung kann der Schatten des Cantilevers erkannt werden. Die schnelle Scanbewegung führt dazu, dass dieser unscharf erscheint. Der linke und rechte Umkehrpunkt der Scanbewegung sind zu erkennen, verdeutlicht durch die gepunktete Umrisslinie des Cantilevers. Da der gezeigte Cantilever keine Messspitze besitzt, liegt die gesamte vordere Seite des Cantilevers auf dem Substrat auf. Etwas von der Spitze entfernt, im Bild an der linken Seite des Cantilevers, haftete ein Partikel (1) an. Dieses Partikel erscheint als Leuchtspur, da es der Scanbewegung des Cantilevers folgt. Im Moment der Aufnahme wurde das mittlere Partikel (2) bei der Aufnahme vom Cantilever erfasst und von diesem nur ein Stück weit bewegt. Daher erscheint es als Doppelbild. Ein drittes Partikel (3) liegt an der linken Bildseite außerhalb des Scanbereiches.

Auf Bild 35 sind insgesamt drei Partikel zu erkennen. Das obere Partikel (Nummer 1 in Bild 35) war bereits nach den ersten Scanbewegungen fest mit dem Cantilever verbunden und wurde daher über die gesamte Bewegung mitgeführt. Wegen der Belichtungsdauer von $1/6$ s wird das Partikel als leuchtende Spur über die gesamte Breite des Scanbereiches angezeigt. Das zweite Partikel (Nummer 2 in Bild 35) wurde gerade in der Entstehung des Fotos zum ersten mal berührt und erscheint daher doppelt. Das dritte Partikel (Nummer 3 in Bild 35) war auf Grund seiner Position gar nicht von der Scanbewegung betroffen. Nach wenigen, weiteren Aufnahmen mit zwei Partikeln mit einer leuchtenden Spur, blieb das untere Partikel außerhalb des Scanbereiches liegen und war wieder scharf und deutlich zu erkennen, das heißt es befand sich in Ruhe und wurde nicht mehr bewegt (siehe Bild 36).

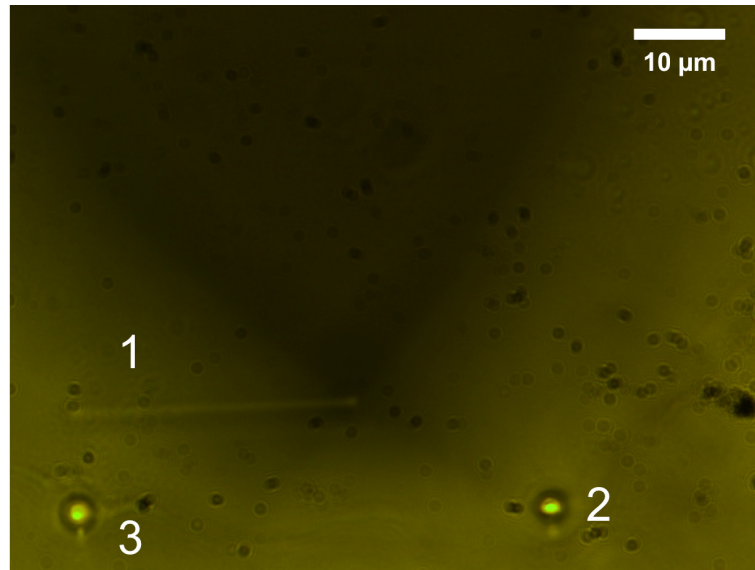


Bild 36: Darstellung desselben Messbereichs wie in Bild 35 zu einem späteren Zeitpunkt. Diese Aufnahme wurde kurz vor dem Ende der Messung erstellt. Das obere Partikel (1) haftet immer noch am Cantilever an. Das mittlere Partikel (2) wurde durch den Cantilever mehrere Bahnen in seiner Scanbewegung mitgeführt. Ohne erkennbare Ursache löste es sich wieder vom Cantilever und blieb am Rande des Scanbereiches liegen. Anhand seiner scharfen Umrisse ist zu erkennen, dass es sich erneut in Ruhe befindet. Die Umrisse des Cantilevers wurden in diesem Bild nicht eingezeichnet, um dessen Schatten besser erkennen zu können.

Da die Partikel mit den Cantilevern ohne Spitze nur durch physischen Kontakt geschoben wurden, wurden weitere Messungen unternommen, um ein Rollen der Partikel zu provozieren. Die Kante des Cantilevers ohne Spitze ist, wie in einer Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme des Herstellers (Abbildung 37) zu sehen ist, unten abgeschrägt.

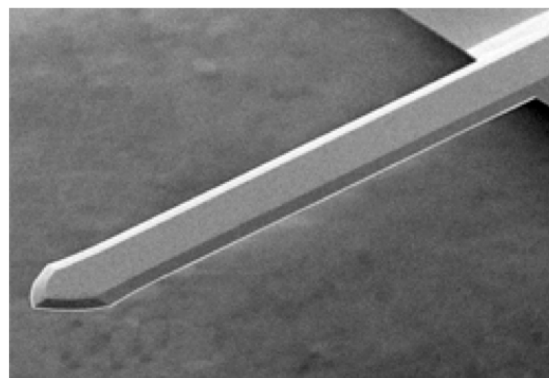


Bild 37:¹⁹⁶ Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme eines Cantilevers des Typs TL-CONT. Der Cantilever hat keine Messspitze und läuft an seinem vorderen Ende spitz zu. Seine Gesamtlänge beträgt 450 µm, seine Breite 50 µm und er ist 2 µm dick. Die Unterkanten des Cantilevers sind abgeschrägt.

Die Spitze des Cantilevers des Typs Access-C hat dagegen eine gerade Front, senkrecht zur Probe, da er im AFM unter einem Winkel von 10° eingebaut war (siehe Bild 22). Dadurch kann dieser Cantilever vermutlich eine stärkere Strömung entlang der Spitze erzeugen siehe Skizze 38.

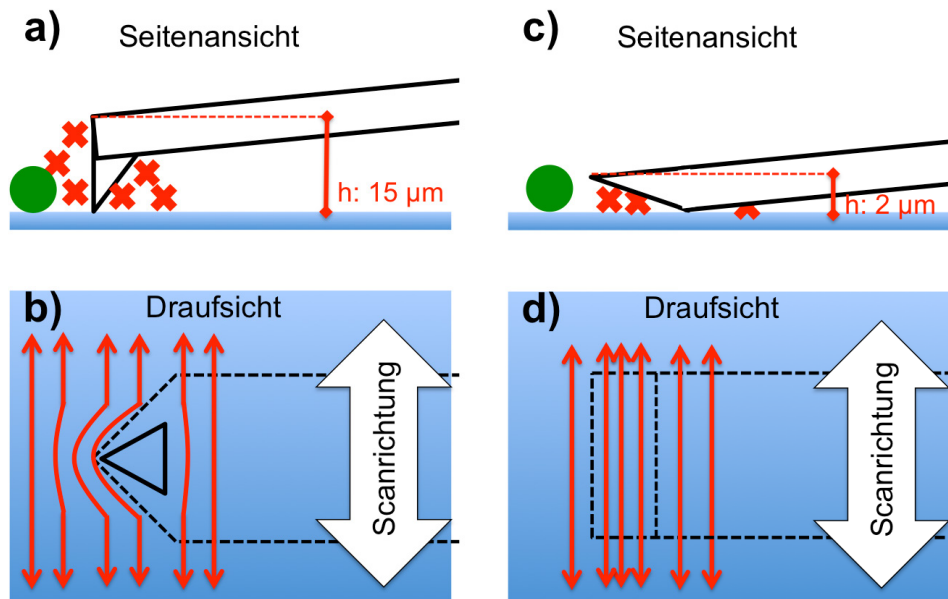


Bild 38: Schematische Darstellung der vermuteten Strömung um die Cantilever beziehungsweise deren Spitzen. a) und b) zeigen einen Access-C Cantilever und die vermuteten Strömungslinien um dessen Spitze. c) und d) stellen einen Cont-TL Cantilever ohne Spitze mit abgerundeter Unterkante dar. Die Strömung vor dem vordersten Punkt des Cantilevers mit dem das Partikel berührt wird, ist bei den Access-C Cantilevern vermutlich stärker.

Die Bilder 38a und 38b zeigen einen Access-C Cantilever. Wie in der Seitenansicht gut erkennbar ist, kann bei diesem die Strömung vor der Messspitze, auf Grund der geraden Front, nicht nach oben oder unten ausweichen, wenn sich ein Partikel nähert. Zusätzlich ist in der Draufsicht erkennbar, dass die Strömung vor der Spitze bedingt durch die Dreiecksform vermutlich verstärkt wird. Im Gegensatz dazu zeigen die Bilder 38c und 38d einen Cantilever ohne Spitze des Typs Cont-TL. Durch die abgeschrägte Unterkante kann die Flüssigkeit unter der Spitze durchströmen. Die Dicke des Cantilevers beträgt $2\text{ }\mu\text{m}$ und ist damit genauso hoch wie der Durchmesser der Partikel. Dadurch kann die Strömung bei Annäherung des Cantilevers an einen Partikel den Weg des geringeren Widerstandes wählen und weicht unter die Kante aus, so dass der Cantilever das Partikel berühren kann ohne einen Wasserfilm dazwischen.

Aufgrund dieser Überlegungen, könnte, der durch die Strömung verursachte Wasserfilm, vor dem Access-C Cantilever stärker sein, so dass ein Partikel ohne Kontakt zur Messspitze geschoben werden könnte. Dieselbe Messmethode wurde daher mit Access-C Cantilevern durchgeführt. Die Messungen erfolgten in Lösungen mit pH 2 auf Grund der leichten Coulombabstoßung durch die Oberflächenladungen, wie bereits in Kapitel 4.2.3 erklärt wurde. Zusätzlich ist die Adhäsion zwischen Partikel und Substrat geringer in einer Umgebung mit pH 2, wie die Adhäsionsmessungen in Kapitel 5.1 gezeigt haben. Bild 39 zeigt einzelne Momentaufnahmen zu verschiedenen Zeiten während der Manipulation (alle Aufnahmen des Experimentes sind als Video auf der beiliegenden CD unter dem Dateinamen „Kontakt-Modus-1mm_s-Partikel-3“ zu finden).

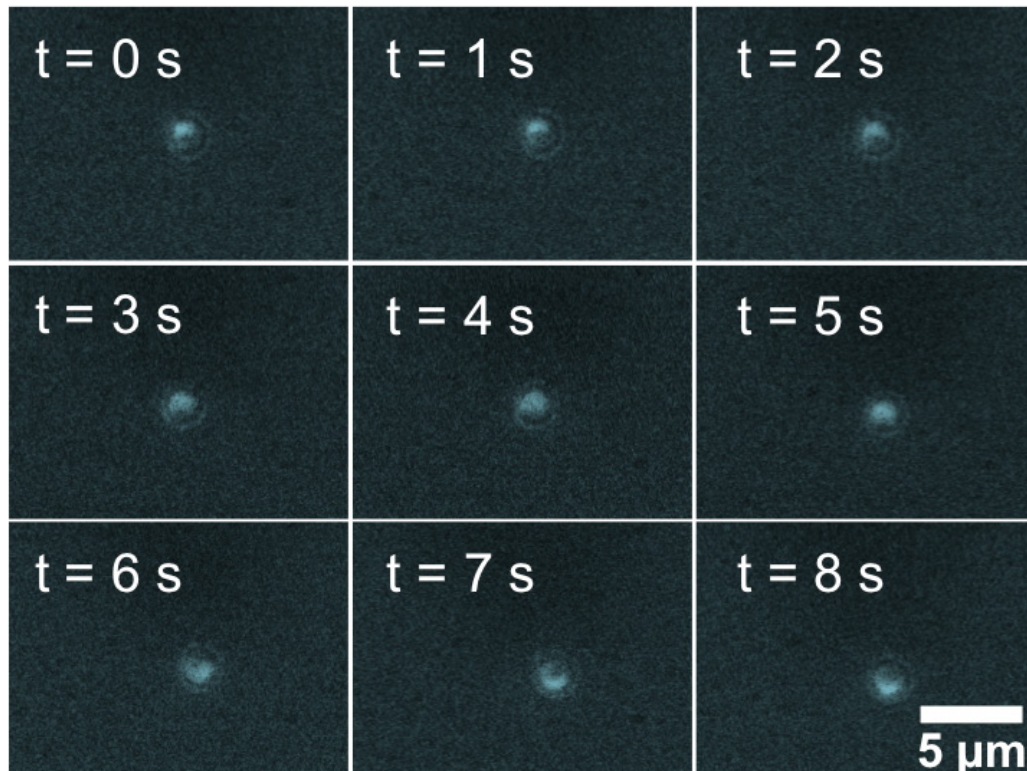


Bild 39:¹⁷³ Fluoreszenzmikroskopie-Momentaufnahmen eines während der Manipulation rollenden, halbseitig gebleichten Partikels. Zum Zeitpunkt $t = 0$ s befindet sich das Partikel in Ruhe. Der Cantilever bewege sich während der schnellen, horizontalen Scanbewegung im Bild langsam nach unten. Der fluoreszierende Teil des Partikels befindet sich im Bild an der oberen, linken Seite des Partikels. Bei $t = 1$ s und $t = 2$ s scheint das Partikel leicht um seine Z-Achse gedreht worden zu sein, so dass der fluoreszierende Teil mittig an der oberen Seite des Partikels liegt. Zusätzlich erscheint die fluoreszierende Fläche bei $t = 2$ s bereits größer als zu Beginn der Messung. Im weiteren Verlauf der Messung vergrößert sich diese Fläche weiter. Zur Zeit $t = 5$ s liegt der fluoreszierende Teil des Partikels mittig und die fluoreszierende Fläche hat die maximale Größe erreicht. Nach weiteren 3 s wurde das Partikel so weit gedreht, dass sich zum Zeitpunkt $t = 8$ s der leuchtende Teil des Partikels im Bild an dessen Unterseite befindet. Das Partikel ist während der Manipulation also um etwa eine halbe Umdrehung auf dem Substrat gerollt.

Sowohl Cantilever, als auch Spitze sind kaum zu erkennen, da die Hintergrundbeleuchtung so weit reduziert werden musste, dass die halbseitige Fluoreszenz gut erkennbar war. Weiterhin verblasste der Schatten des Cantilevers wegen der Bewegungsunschärfe durch die schnelle Scangeschwindigkeit zusätzlich. Die Aufnahme erfolgte mit einer Linienrate von 30 Hz und einer Bildgröße von $8\text{ }\mu\text{m}$ Breite und $8\text{ }\mu\text{m}$ Länge. Es wurden 512 Punkte pro Zeile und ebenso viele Zeilen aufgenommen. Das bedeutet, dass der Abstand von einer Zeile zur nächsten etwa 16 nm beträgt. Da 30 Linien pro Sekunde ausgeführt wurden, hatte sich die Spitze des Cantilevers in einer Sekunde um $0,47\text{ }\mu\text{m}$ nach unten bewegt. Bei $t = 1$ s berührte die Messspitze das Partikel. Bei $t = 8$ s endete der Manipulationsvorgang. Dabei hatte sich die Messspitze also um circa $3,28\text{ }\mu\text{m}$ nach unten bewegt.

Es ist eindeutig zu erkennen, dass das Partikel zu Beginn der Messung mit der fluoreszierenden Seite im Bild nach oben liegt. Etwa 4 s bis 5 s nach dem Kontakt



zwischen Partikel und Messspitze ist das Partikel gerollt und der fluoreszierende Teil liegt mittig im gebleichten Partikel. Zusätzlich ist, als weiteres Zeichen für eine Rollbewegung, die fluoreszierende Fläche größer geworden. Etwa 8 s nach dem Beginn der Manipulation ist das Partikel erneut um etwa eine viertel Umdrehung gerollt und liegt mit der fluoreszierenden Seite im Bild nach unten. Nach der Formel für den Kreisumfang beträgt die gerollte Strecke für ein Partikel mit einem Durchmesser von $2\text{ }\mu\text{m}$ bei einer halben Umdrehung $S = 3,15\text{ }\mu\text{m}$. Da sich der Cantilever auch ziemlich genau um diese Strecke ($3,28\text{ }\mu\text{m}$) während des Manipulationsvorganges bewegt hat, ist dies eine weitere Bestätigung für ein Rollen des Partikels.

Außerdem wurde die Helligkeit der einzelnen Pixel des Bildes mit Hilfe der Bildbearbeitungssoftware ImageJ analysiert. Dazu wurde durch das Partikel ein gemittelter Querschnitt gelegt. Bild 40 zeigt beispielhaft für die Aufnahme nach $t = 8\text{ s}$ den für den Querschnitt ausgewählten Bildausschnitt.

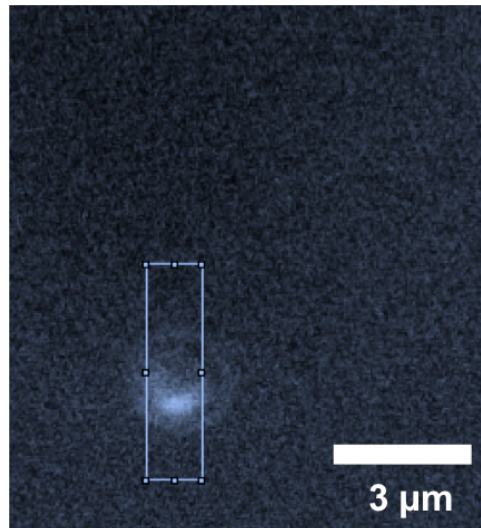


Bild 40: Aufnahme mit dem Fluoreszenzmikroskop zur Veranschaulichung der Querschnittberechnung. Das blaue Quadrat zeigt die Fläche, die zur Berechnung des Querschnittes verwendet wurde. Die Helligkeit der Pixel wurde über mehrere Linien gemittelt, so dass ein Helligkeitsprofil entlang des Querschnittes berechnet werden konnte.

Das Bildrauschen kommt dadurch zustande, dass die Dynamik der Kamera begrenzt ist und die Belichtungszeit möglichst klein gewählt werden musste, um den Rollvorgang zeitaufgelöst beobachten zu können. Der fluoreszierende Teil des Partikels war außerdem relativ klein und dadurch lichtschwach, er betrug etwa ein Viertel der Gesamtfläche des Partikels. Im zweidimensionalen Bild entspricht dies bei einem Partikel mit $1\text{ }\mu\text{m}$ Radius etwa $0,8\text{ }\mu\text{m}^2$. Wurde der Ausschnitt zu klein gewählt, wurden zu wenig Informationen zur Mittelung miteinbezogen und das Signal war zu schwach, um es deutlich vom vergleichsweise starken Hintergrundrauschen zu unterscheiden. Durch die Mittelung über mehrere Zeilen von Pixeln konnte das Signal-Rausch-Verhältnis etwas verbessert werden. Allerdings musste der Ausschnitt gleichzeitig klein genug sein, dass der erste Beugungsring um das Partikel nur an den oberen und unteren



Rändern mit eingeschlossen wurde. Wurde dieser Ring auch seitlich eingeschlossen, erschien im gemittelten Querschnitt der nicht fluoreszierende Teil des Partikels zu hell. Der Beugungsring diente jedoch dazu, die Position des Partikels auf dem Substrat zu bestimmen während der fluoreszierende Anteil wanderte. Abbildung 41 zeigt den Querschnitt durch die Aufnahmen bei $t = 0$ s, $t = 5$ s und $t = 8$ s.

Die Bilder wurden dabei so ausgerichtet, dass das Maximum der Helligkeit der oberen Seite des Beugungsringes auf der Position von Pixel Nummer 50 liegt (siehe obere Pfeile Bild 41). Die untere Seite des Beugungsringes liegt dann in etwa bei Pixel Nummer 115 (siehe untere Pfeile in Bild 41). Das Zentrum des Helligkeitsmaximums liegt bei der ersten Aufnahme bei Pixel Nummer 67, in der zweiten Aufnahme bei 75 und in der dritten Aufnahme bei 95. Es ist also eine Verlagerung des Maximums hin zum rechten Rand nachweisbar.

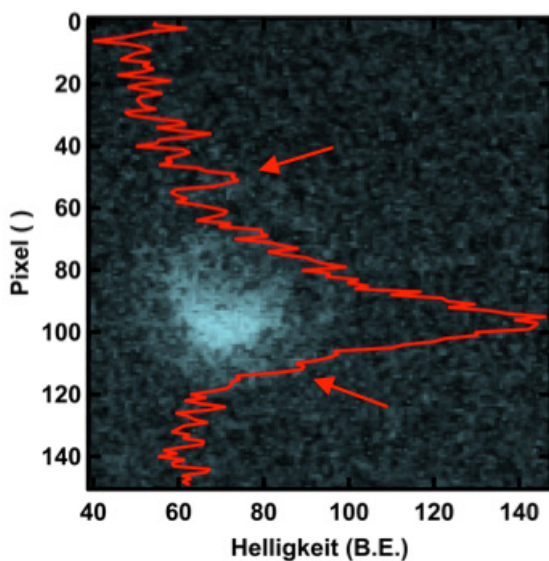
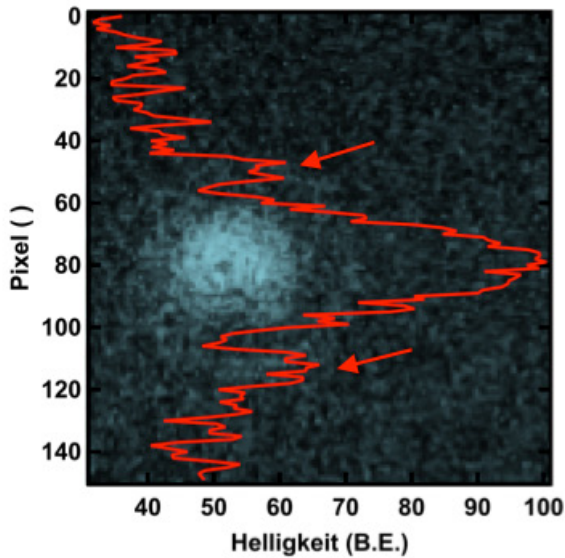
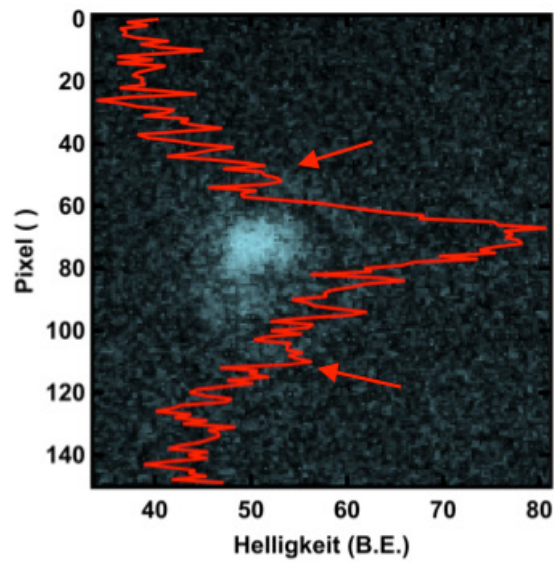


Bild 41:¹⁷³ Darstellung des in Bild 40 ermittelten Querschnittes für die drei Zeiten $t = 0\text{ s}$, $t = 5\text{ s}$ und $t = 8\text{ s}$ der Rollbewegung. Der Querschnitt wurde so ausgerichtet dass die Maxima des ersten Beugungsrings für jeden der drei Zeitpunkte bei Pixel Nummer 50 liegen (siehe obere Pfeile). Beim Vergleich der drei Querschnitte konnte beobachtet werden wie das Helligkeitsmaximum von oben nach unten wandert. Zusätzlich zum Wandern des Helligkeitsmaximums kann eine Verbreiterung des Maximums beziehungsweise der Halbwertsbreite der Intensitätsprofilkurve bei $t = 5\text{ s}$ beobachtet werden. Das ist ein Nachweis für die Vergrößerung der fluoreszierenden Fläche während der Rollbewegung.



Da sich beim Rollen der Partikel nicht nur die Lage des Helligkeitsmaximums verändert, sondern auch die fluoreszierende Fläche zunehmen und wieder abnehmen sollte, wurden zwei Methoden zur Bestimmung der fluoreszierenden Fläche verwendet. Zum einen wurde die Halbwertsbreite der Kurven der Querschnitte bestimmt. Bei der Aufnahme vor der Manipulation bei $t = 0$ s ist die Halbwertsbreite der Kurve etwa 20 Pixel breit. Bei dem zweiten Bild bei $t = 5$ s kann die Halbwertsbreite auf circa 30 Pixel bestimmt werden und bei der letzten Aufnahme $t = 8$ s auf 22 Pixel. Eine Zunahme und Abnahme der fluoreszierenden Fläche während der Rollbewegung ist also erkennbar. Als weitere Methode zur Bestimmung der Fläche wurden die drei Aufnahmen mit ImageJ in schwarz-weiß Bilder umgewandelt, indem alle Pixel oberhalb von 25% der maximalen Helligkeit weiß und alle darunter schwarz eingefärbt wurden (siehe Bild 42).

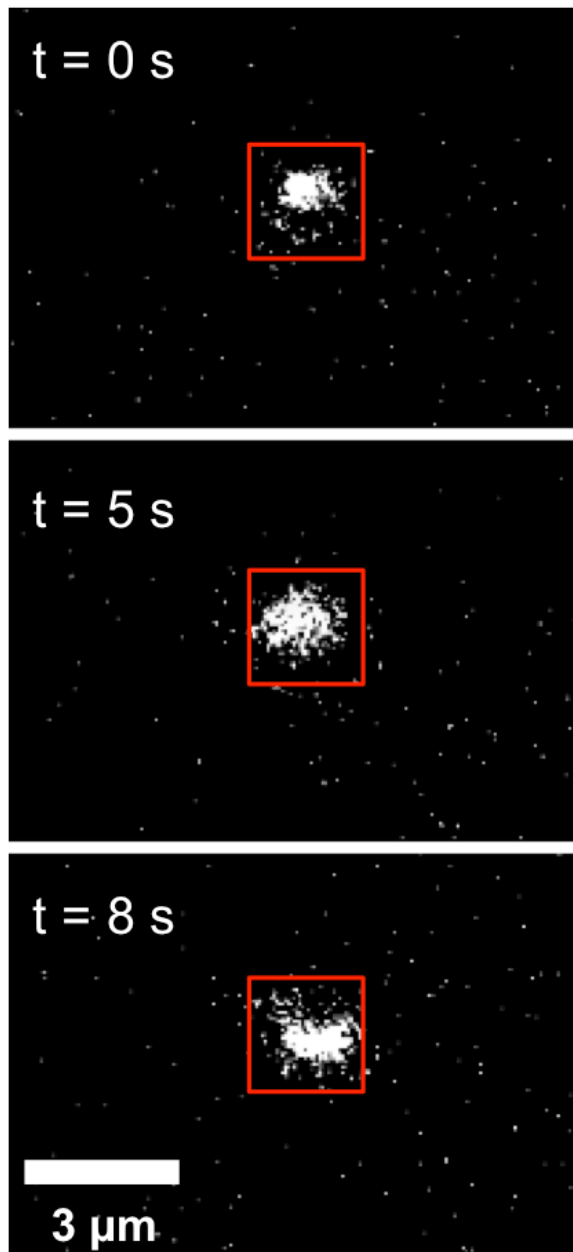


Bild 42: Schwarz-Weiß-Darstellung des rollenden Partikels zur Bestimmung der fluoreszierenden Fläche innerhalb der quadratischen Markierung. Entsprechend ihrer Helligkeit wurden alle Pixel oberhalb von 25% der maximalen Helligkeit weiß und alle unterhalb schwarz eingefärbt.



Der prozentuale Anteil der weißen Pixel innerhalb der quadratischen Markierung, als Maß für die Größe der leuchtenden Fläche, betrug durchschnittlich 20% im Mittel von $t = 0$ s und $t = 8$ s. Bei $t = 5$ s waren 25% der Pixel über dem Schwellwert.

Zusätzlich zum optischen Eindruck konnte mit beiden Methoden zur Flächenbestimmung eine Veränderung des fluoreszierenden Anteils entsprechend der Rollbewegung festgestellt werden. Darüber hinaus bestätigt die Verschiebung des Intensitätsmaximums im Querschnitt die Rollbewegung des Partikels. Alle diese Nachweise bestätigen, dass das Partikel während der Bewegung eine Strecke von $3,28 \mu\text{m}$ zurückgelegt und allem Anschein nach eine halbe Umdrehung vollzogen hat.

Obwohl auch mit der vorgestellten Manipulationsmethode manche Partikel während der Manipulation an der Spitze des Cantilevers anhafteten, konnte die Rollbewegung nachgewiesen werden. Zusätzlich konnte bereits während der Messung erkannt werden, ob das Partikel anhaftete oder nicht, da durch die schnelle, horizontale Bewegung das Partikel als leuchtende Spur erschien. Haftete das Partikel nach der Manipulation an der Spitze des Cantilevers, war bei den anderen Manipulationsmethoden nicht feststellbar, ob das Partikel seit Beginn anhaftete oder ob es erst im Laufe der Messung anhaftete und vorher noch frei beweglich war.

Dadurch konnte letztendlich nicht nur ein rollendes Partikel auf der Mikrometerskala beobachtet werden, sondern auch der Nachweis erbracht werden, dass die entwickelte Methode dazu geeignet ist ein Rollen der Partikel überhaupt festzustellen. Zusätzlich bestätigt dies die Annahmen der vorangegangenen Kapitel, dass die Partikel während der Manipulation in Luft und in flüssigen Medien mit typischen Messspitzen und den üblichen Manipulationsmethoden über die Oberfläche geglitten sind und sich um die Z-Achse gedreht haben. Ohne den Nachweis einer Rollbewegung wäre es im Bereich des Möglichen, dass eine Rollbewegung in den vorangegangenen Experimenten stattfand, aber auf Grund von Fehlern in der Versuchsanordnung lediglich nicht beobachtet werden konnte.



6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation konnte die Adhäsion und insbesondere die Reibung am Beispiel von Polystyrol-Nanopartikeln bestimmt werden. Dazu wurde eine neue Manipulationsmethode entwickelt, die auf dem Peak-Force-Tapping-Modus basiert, um damit sphärische Nanopartikel zu bewegen. Dieser Modus erlaubt eine vergleichsweise schnelle Manipulation von allen Partikeln im gesamten Scanbereich mit nur einer Messung. Darüberhinaus entfällt das Erstellen von Zwischenbildern, da der Messmodus schon während der Manipulation ein Topographiebild der Oberfläche erstellt. Außerdem lässt sich die maximale Kraft, die die Messspitze auf die Partikel ausübt, für jeden Punkt der Probe sehr exakt definieren.

Auf Basis dieser Messungen wurde ein Modell entwickelt, um anhand der wirkenden Kräfte unter anderem die Reibungskraft zwischen Partikel und Oberfläche zu ermitteln. Die ermittelten Kräfte wurden genutzt, um daraus den intermolekularen Schermodul zwischen Polystyrol und Siliziumdioxid in Abhängigkeit des pH-Wertes zu bestimmen. Um die Ergebnisse zu verifizieren, wurde der Schermodul mit dem theoretisch berechneten Wert verglichen. Die Größenordnung der Werte stimmte überein, obwohl das theoretische Modell beispielsweise keine pH-Abhängigkeit berücksichtigt.

Über den berechneten Kontaktradius zwischen den untersuchten Partikeln und der Probenoberfläche, kann das Ergebnis auf beliebige Partikelformen und -größen umgerechnet werden, wenn die Kontaktfläche von diesen zur Oberfläche bekannt ist.

Außerdem konnte der Einfluss des pH-Wertes der umgebenden Lösung auf die Adhäsion und Reibung eindeutig nachgewiesen werden. Der Einfluss ist dabei so groß, dass die Reibungskraft zwischen Messungen in Milli-Q Wasser bei pH 6 etwa doppelt so hoch ist wie die in Lösungen mit pH 9. Das bedeutet, dass für die Entfernung der Partikel von der Oberfläche in pH 9 nur halb so viel Kraft nötig ist und damit der Wafer und dessen Strukturen geschont werden können. Mit der erdachten Methode können auch weitere Lösungen untersucht werden, um mögliche Reinigungslösungen quantitativ vergleichen zu können.

Die minimale Kraft, zur Entfernung der Partikel, konnte bestimmt und außerdem konnte gezeigt werden, dass diese Kraft in Lösungen mit einem pH-Wert von 9 nur halb so groß ist wie in hochreinem Wasser. Dadurch können Methoden zur Wafer-Reinigung bei minimaler Kraft entwickelt werden. Beispielsweise könnte die Kavitation, von durch Laser induzierten Mikroluftblasen, benutzt werden, um die erforderliche Kraft zur Reinigung zu erzeugen.¹⁹⁷ Diese mechanische Form der Reinigung wäre eine Alternative zu chemischen Reinigungsmethoden, die bei modernen Strukturgrößen von unter 20 nm, auf Grund ihres Materialabtrages, an ihre Grenzen stoßen.



Eine weitere mögliche Anwendung der erdachten Methode besteht darin, neben Polystyrol auch andere Materialien zu untersuchen. Dies könnten im Rahmen der Wafer-Reinigung Siliziumnitrid- oder Siliziumdioxid-Nanopartikel sein, oder auch gänzlich andere Materialien aus anderen Themenfeldern, wie beispielsweise Toner-Partikel. Selbstverständlich erlaubt es der Versuchsaufbau, auch andere Substrate zu untersuchen als das hier verwendete Siliziumdioxid.

Zusätzlich dazu wurde eine Methode entwickelt, um rollende Mikropartikel nachzuweisen. Die erdachte Methode kann exakt auf dieselbe Art auch auf Nanopartikel angewendet werden. Durch die geringere Leuchtkraft wäre dafür eine Kamera mit größerem Dynamikumfang empfehlenswert, um das Signal-Rausch-Verhältnis nicht weiter zu verschlechtern. Da zur Zeit keine teilweise fluoreszierenden Partikel kleiner als einige Mikrometer hergestellt werden können, wurde eine Prozedur entwickelt, um mit Hilfe eines konfokalen Laser-Scanning-Mikroskops vollständig fluoreszierende Partikel teilweise zu bleichen. So konnten erstmalig teilweise fluoreszierende Mikropartikel in dieser Größenordnung erzeugt werden.

Ein Versuchsaufbau wurde konstruiert, der eine Manipulation der Partikel mit Hilfe eines AFMs bei gleichzeitiger Beobachtung durch ein Fluoreszenz-Mikroskop zulässt. Durch besonders sorgfältig gewählte Rahmenbedingungen der Experimente konnte ein Rollen der Partikel provoziert werden. So konnten erstmalig teilweise fluoreszierende Mikropartikel während der Manipulation mit einer Messspitze in Echtzeit beobachtet werden. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass durch die Adhäsion zwischen dem Partikel und der Spitze des Cantilevers bei den üblichen Manipulationsmethoden ein Rollen unterdrückt wird. Dadurch gleiten die Partikel über die Oberfläche, anstatt zu rollen. Eine Drehbewegung um die Z-Achse der Partikel, senkrecht zur Probenoberfläche, konnte zudem beobachtet werden. Außerdem wurde ein Zusammenhang zwischen dieser Drehung und dem Angriffspunkt der Messspitze am Partikel nachgewiesen.

Die teilweise fluoreszierenden Nanopartikel eröffnen viele Möglichkeiten für weitere Untersuchungen, auch abseits der Partikelmanipulation durch ein AFM. So könnten sie beispielsweise in mikrofluidischen Systemen genutzt werden, um zu erkennen ob sich die Partikel in der Strömung drehen oder eine reine Translationsbewegung vollführen. Eventuell kann ein einzelnes Partikel auch entsprechend positioniert werden, um durch eine Drehbewegung einen Wirbel in einer Strömung nachzuweisen.

Noch naheliegender sind natürlich weiterführende Manipulationsexperimente mit dem AFM. Die Vorhersagen der theoretischen Modelle zu verschiedenen Partikelgrößen, Materialeigenschaften und weitere Einflussgrößen, die zwischen einem Rollen und Gleiten der Partikel entscheiden, können mit dem Aufbau experimentell überprüft werden.¹³¹



7. Anhang

7.1 Probenpräparation - Voruntersuchungen

Als Vorbereitung der Experimente wurden verschiedene Methoden getestet, um eine homogene Verteilung der Polystyrolpartikel auf einer Fläche von mindestens einigen mm^2 auf den Siliziumdioxid-Proben zu erreichen. Ziel war es dabei möglichst viele, separierte Partikel zu erhalten. Als Ausgangsuntersuchung wurde ein unverdünnter Tropfen der Partikellösung auf ein gereinigtes Siliziumdioxid Waferstück aufgebracht. Unter dem Abzug wurde gewartet bis der wässrige Anteil der Lösung verdunstet war (etwa 9 Stunden) und anschließend wurde ein Bild der Oberfläche mit dem AFM erstellt (siehe Bild A.1).

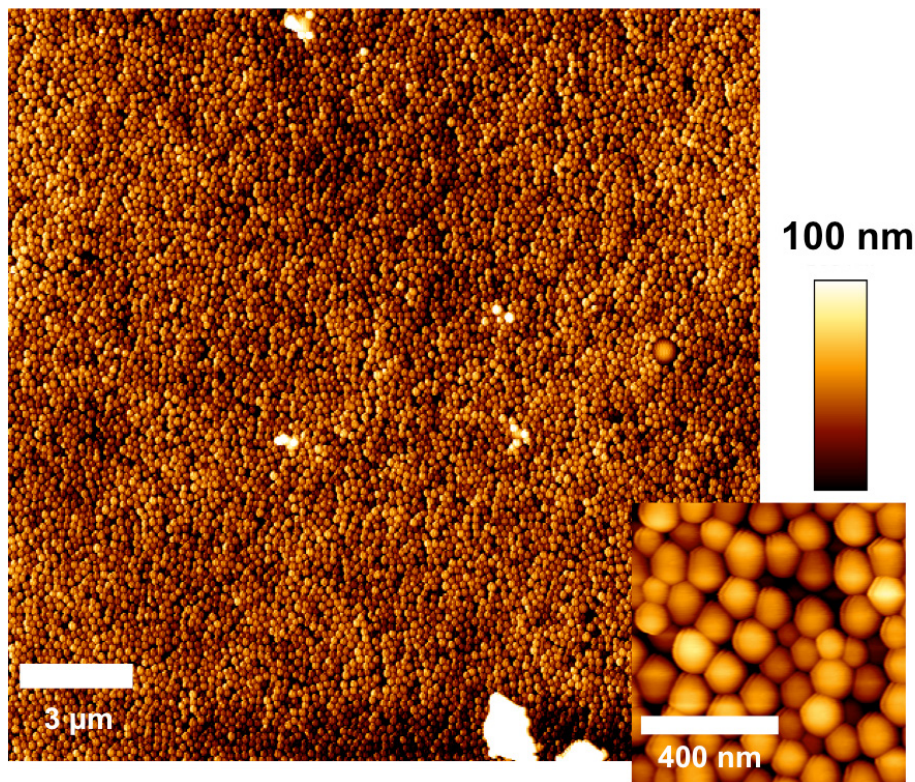


Bild A.1: AFM-Topographie-Aufnahme einer Probe die mit der unverdünnten Partikellösung erstellt wurde. Die Oberfläche ist mit Partikeln bedeckt, in der vergrößerten Darstellung ist erkennbar, dass die Bedeckung mehrlagig ist.

Unter dem AFM war zu erkennen, dass deutlich zu viele Partikel auf der Oberfläche zurückblieben. In dem gesamten präparierten Ausschnitt hat sich eine mehrlagige Partikelschicht gebildet. Durch Verdünnen der Partikellösung mit Milli-Q Wasser konnte dieses Problem reduziert werden. Allerdings bildeten die wenigen verbliebenen Partikel meist Agglomerate. Einzelne, separierte Partikel waren die Ausnahme.



Um ein Aneinanderhaften der Partikel zu verhindern und um eine schnellere Trocknung und damit weniger Kontaminationen der Probenoberfläche durch die Raumluft zu erhalten, wurde ein Spincoater eingesetzt. Bild A.2 zeigt eine AFM-Aufnahme einer Probe die mit der unverdünnten Partikellösung hergestellt wurde, die bei 2000 rpm für 2 Minuten getrocknet wurde.

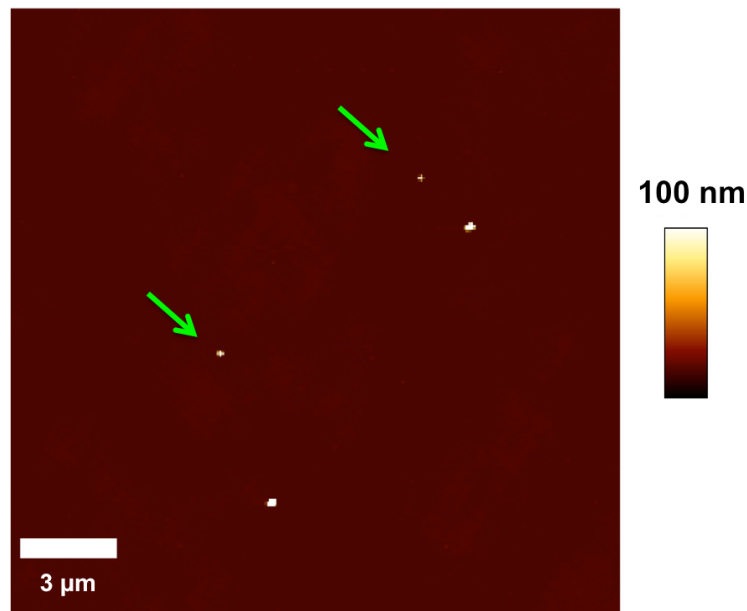


Bild A.2: AFM-Topographie-Aufnahme einer Probe die mit Hilfe des Spincoaters getrocknet wurde. In dem etwa $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ großen Ausschnitt der Probe befinden sich lediglich 6 Partikel wovon nur 2 separiert liegen (siehe Pfeile).

Damit die Probe durch die mechanische Entfernung des Wassers getrocknet wurde und nicht durch Verdunstung, mussten Drehzahlen über 700 rpm zur Trocknung verwendet werden. Ab diesen Geschwindigkeiten wurden jedoch zusammen mit der Flüssigkeit auch die Partikel von der Probenoberfläche gespült. Selbst mit der unverdünnten Partikellösung blieben zu wenige Partikel auf der Oberfläche haften (siehe Bild A.2).

Als mögliche Lösung wurde versucht, zwischen dem Aufbringen der Lösung und dem Entfernen des Wassers im Spincoater für verschieden lange Zeiten zu warten, bis sich manche der Partikel an der Oberfläche angeheftet hatten, bevor sie mit dem Wasser entfernt wurden. Dieser Ansatz zeigte den gewünschten Erfolg im Sinne der Partikelanzahl. Es konnte festgestellt werden, dass die Anzahl der Partikel pro Fläche mit zunehmender Wartezeit zwischen dem Aufbringen der Partikellösung und dem Trocknen durch den Spincoater anstieg. In gleichem Maße stieg aber auch die Anzahl der Agglomerate an, so dass letztendlich die Anzahl an einzelnen, separiert liegenden Partikeln nicht merklich gesteigert werden konnte.

Um die Ursachen für dieses aneinanderhaften zwischen den einzelnen Partikeln zu klären, wurden die Materialeigenschaften von Polystyrol näher betrachtet. Dadurch



wurde die hydrophobizität von Polystyrol als Ursache dafür vermutet, dass sich die Partikel durch thermische Bewegung aneinander anlagern und sich auf Grund der geringeren Oberflächenenergie nicht mehr voneinander lösen. Um dieses Problem zu umgehen wurde die Partikellösung mit Ethanol anstelle von Milli-Q Wasser verdünnt. Dadurch konnte ein aneinanderhaften der Partikel reduziert werden. Außerdem dauerte die Verdunstung der Ethanol-Lösung nur circa 30 Minuten (im Gegensatz zur Verdunstung des Wassers mit circa 9 Stunden). Durch eine langsame Rotation im Spincoater von 400 rpm während der Trocknung konnte die Anzahl an Partikeln pro Fläche gleichmäßig verteilt werden. Ohne Spincoater nahm die Konzentration der Partikel vom ursprünglichen Rand des Tropfens zu dessen Zentrum hin ab, so dass nur in einem schmalen Band die ideale Partikeldichte erreicht wurde. Anhand dieser Rahmenbedingungen wurde die Verdünnung der Lösung variiert, bis das Verhältnis von 1:1000 (Partikellösung:Ethanol) als das Geeignetste ermittelt wurde. Dadurch konnte eine ausreichend große Anzahl an separiert liegenden Partikeln, die möglichst homogen über die gesamte Oberfläche verteilt sind, erreicht werden (siehe Bild A.3).

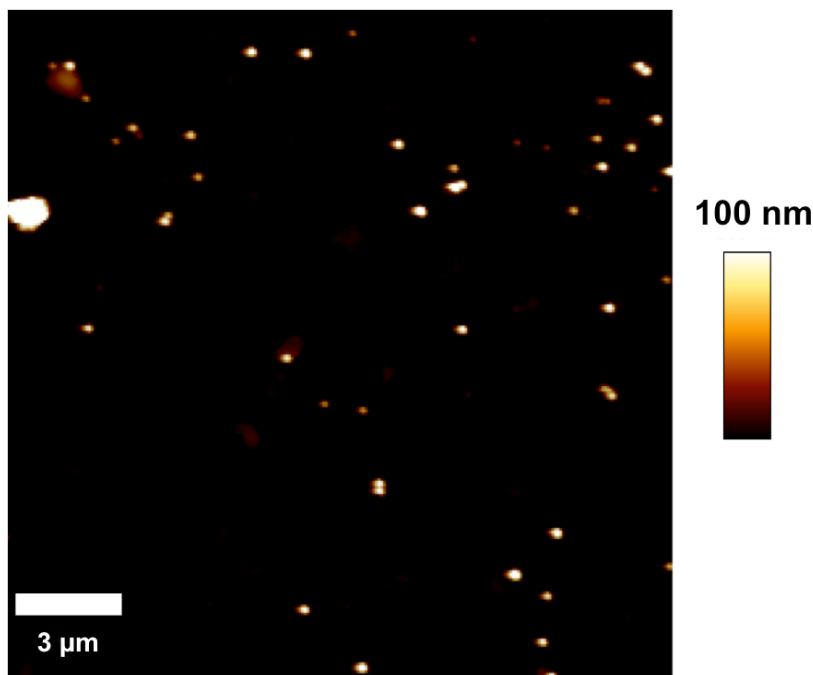


Bild A.3: AFM—Topographie-Aufnahme einer Probe die nach dem für ideal befundenen Verfahren hergestellt wurde. Dazu wurde die Partikellösung im Verhältnis 1:1000 mit Ethanol verdünnt und anschließend bei 400 rpm auf einem Spincoater getrocknet. Auf diese Art erhielt man die gewünschte Partikelverteilung.



7.2 Einzelereignisse Partikelmanipulation

7.2.1 Partikelentfernung von der Messspitze

Um das Verhalten der Partikel in verschiedenen Situationen zu beobachten und um mögliche Methoden zum Ablösen der Partikel von der Messspitze zu entwickeln, wurden diverse Experimente durchgeführt, um die Spitze des Cantilevers wieder zu reinigen.

Wenn ein Partikel an der Spitze des Cantilevers haftete wurde zunächst versucht diesen Partikel mit den Möglichkeiten die die Steuerungssoftware des AFMs bietet abzulösen. Eine Methode bestand darin, die Spitze von der Oberfläche zurückzuziehen und dann eine Durchstimmung des Cantilevers durchzuführen. Dabei versetzt der Anregungspiezo den Cantilever in Schwingung über einen vorher eingestellten Frequenzbereich. Diese Methode dient normalerweise dazu die Resonanzfrequenz zu finden. Man kann den Cantilever aber auch mit deutlich höheren Frequenzen anregen. Zur Reinigung wurde ein Frequenzbereich von knapp unterhalb der Resonanzfrequenz des Cantilevers (etwa 3 kHz) bis 500 kHz eingestellt. Dabei wurde die maximale Anregungsamplitude gewählt. Die Idee dahinter war es das Partikel durch den Wasserwiderstand oder dessen Trägheit mit einer schnellen Bewegung abzuschütteln. Diese Methode hat jedoch bei etwa zwanzig durchgeführten Versuchen nur einmal funktioniert. Dennoch konnte diese Methode Anwendung finden, um eine Verunreinigung der Spitze des Cantilevers durch umhertreibende Partikel zu verhindern. Wenn sich gelöste Partikel in der wässrigen Lösung auf den Cantilever zubewegten, konnten Diese, durch die Methode, den Cantilever in Schwingung zu versetzen, durch den erzeugten Flüssigkeitsstrom, aus dem Sichtbereich gespült werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Reinigung der Messspitze bestand darin, die Scanrichtung des Cantilevers zu ändern (von unten nach oben statt von oben nach unten) ohne dabei zu scannen. Dadurch fährt der Cantilever mit maximaler Geschwindigkeit (mehr als 1 mm/s) vom Anfangspunkt der Messung zum Endpunkt und umgekehrt. Durch die, die Messspitze umströmende Flüssigkeit, oder durch Trägheit, sollten die Partikel auf diese Art abgelöst werden. Doch auch diese Methode hatte lediglich bei einem von etwa zwanzig durchgeführten Versuchen Erfolg.

Die Methode mit der höchsten Erfolgsquote von vier erfolgreich durchgeführten Reinigungsvorgängen, bei etwa zehn Versuchen, bestand darin, die an der Messspitze anhaftenden Partikel an anderen Partikeln, die sich noch immer in Kontakt zur Oberfläche befanden, abzulösen. Abbildung A.4 zeigt vier Fluoreszenzmikroskopie-Aufnahmen für einen solchen Vorgang.

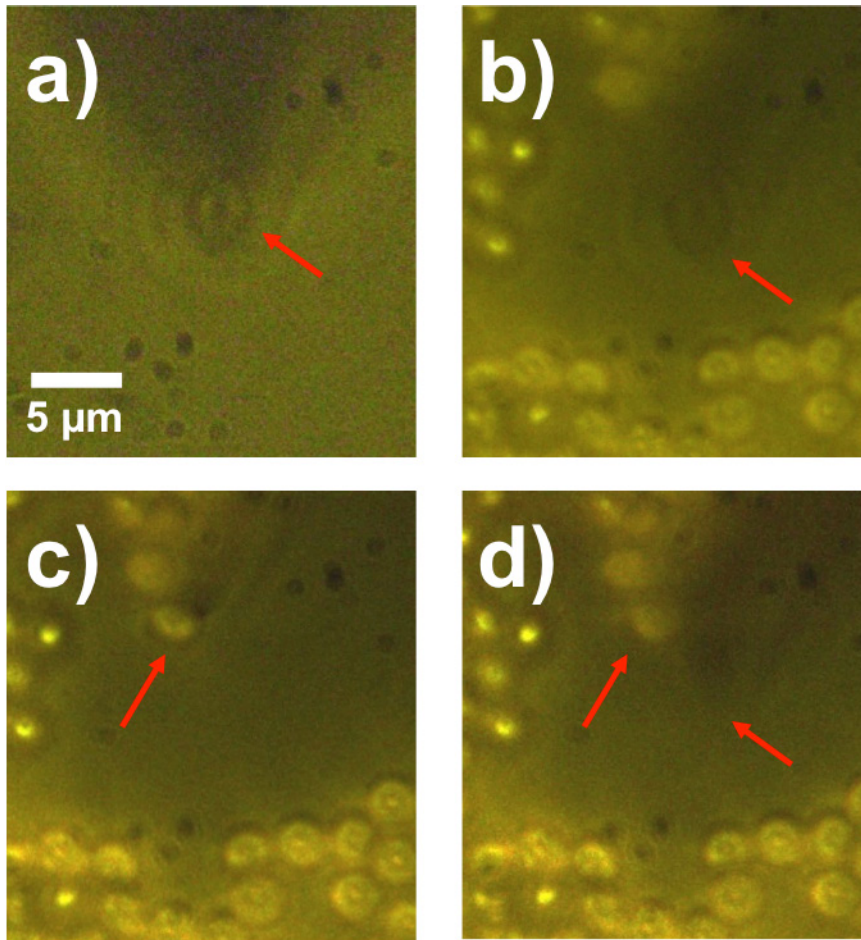


Bild A.4: Bildfolge eines Experimentes, zur Reinigung von anhaftenden Partikeln an der Spitze des Cantilevers. Das erste Bild der Folge zeigt den Cantilever nach einem Manipulationsexperiment. An dessen Spitze hängt etwas oberhalb der Fokusebene ein Partikel. Teilbild b zeigt den Cantilever, nachdem die Probe so weit verschoben wurde, bis eine Ansammlung von Partikeln, die an der Probenoberfläche hafteten, innerhalb des Scanbereiches des Cantilevers zu erreichen war. Der Cantilever wurde auf die anderen Partikel zu bewegt. In Bildteil c ist zu sehen, wie das Partikel bereits an dem Agglomerat und der Probenoberfläche anhaftet, da es sich auch wieder in der Fokusebene befindet. Im letzten Bild d) wurde die Cantileverspitze wieder am Startpunkt auf die Oberfläche gebracht, um zu überprüfen ob das Partikel zum Startpunkt folgt. Im Vergleich mit b) fällt auf, dass die Spitze des Cantilevers wieder frei von Partikeln ist, und, dass am oberen Bildrand ein weiteres Partikel hinzugekommen ist.

Teil a der Abbildung zeigt den Cantilever nach dem Manipulationsexperiment. An dessen Spitze haftet ein Partikel, etwas außerhalb der Fokusebene, von der Probenoberfläche entfernt. Die Probe wurde anschließend soweit verschoben, bis der Cantilever in der Nähe einer Ansammlung von weiteren Partikeln war. Die Messspitze wurde dann in Kontakt zur Oberfläche gebracht und streifte über diese im Kontaktmodus in Richtung der anderen Partikel (Bildteil b). In Abbildung A.4c ist zu erkennen, dass das Partikel durch adhäsive Kräfte nicht nur zu den anderen Partikeln hin, sondern auch auf die Probenoberfläche und damit zurück in die Fokusebene gezogen wurde. Der Cantilever wurde noch etwas weiter bewegt, bis der Kontakt zwischen dessen Spitze und dem Partikel sich löste und wurde anschließend zurückgezogen. Zum Überprüfen ob die Spitze nun keinen anhaftenden Partikel mehr



aufwies, wurde der Cantilever wieder zur Startposition bewegt. Bildteil d zeigt daher dieselbe Situation wie b, allerdings ist zu erkennen, dass kein Partikel an der Spitze des Cantilevers anhaftet und im oberen Bildteil ist das zusätzliche Partikel im Partikelagglomerat erkennbar. Auch wenn diese Methode die erfolgreichste war, um die Spitze des Cantilevers wieder frei von Partikeln zu bekommen, führte sie nicht immer zum Erfolg. Wenn es nicht möglich war, das Partikel an anderen Partikeln abzustreifen, kam es häufig vor, dass die Partikel untereinander so gut hafteten, dass das gesamte Agglomerat mit der Spitze zurückgezogen wurde und sich die Partikel dann an der Spitze und an dem Cantilever selbst festsetzten.



7.2.2 Partikelmanipulation teilweise fluoreszierender Partikel im Tapping-Modus

Um Rückschlüsse darauf zu ziehen, was mit den Polystyrolpartikeln auf der Oberfläche während der Experimente im Peak-Force-Tapping-Modus geschehen ist, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. Da das Nanowizard II AFM keinen Peak-Force-Tapping-Modus integriert hat, wurde im Tapping-Modus gemessen. Dieser Modus ist insofern vergleichbar, dass sich die Spitze des Cantilevers im Gegensatz zum Kontakt-Modus, während der Scanbewegung immer vertikal zur Oberfläche bewegt – wie es auch beim Peak-Force-Tapping-Modus der Fall ist. Im Tapping-Modus ist die maximale Kraft, die auf die Oberfläche beziehungsweise die Partikel übertragen wird jedoch weniger gut kontrollierbar. Denn während im Peak-Force-Tapping-Modus für jeden Punkt auf die maximale Kraft geregelt wird, wird im Tapping-Modus die Amplitude der Schwingung und damit die mittlere Kraft, auf den zuvor festgelegten Wert gedämpft. Dadurch dauert es mehrere Schwingungszyklen, bis die aufgebrachte Kraft durch die Steuerung angepasst wird. Obwohl dieser Modus daher weniger gut geeignet ist, um die Adhäsion und Reibung der Partikel zur Oberfläche zu messen, sind die Auswirkungen auf die Partikel bei ausreichend großer Kraft jedoch vergleichbar. Bild A.5 zeigt zwei Beispielaufnahmen einer solchen Messreihe in Milli-Q Wasser mit einem pH-Wert von 6.

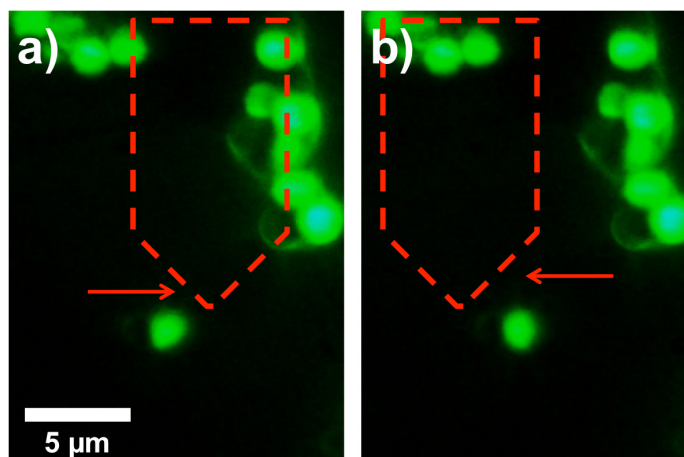


Bild A.5: Fluoreszenzmikroskopie-Aufnahme eines Manipulationsexperimentes im Tapping-Modus. Die Aufnahmen zeigen, wie sich das Partikel mit der Scanbewegung der Messspitze dreht. Die Position des Cantilevers ist schematisch als rotes Polygon dargestellt. Die Spitze des Cantilevers ist nicht zu sehen, befindet sich jedoch, wie in den Durchlichtaufnahmen auch, am unteren Ende von Diesem. In Teilbild a ist das Partikel zu sehen, nachdem die Spitze von links nach rechts den Hinweg der Scanbewegung durchgeführt hat. Der Übergang zwischen fluoreszierendem und gebleichtem Anteil des Partikels ist leicht nach rechts geneigt. Bild b zeigt das Partikel eine halbe Scanlinie später, nachdem die Messspitze den Rückweg von rechts nach links durchgeführt hat. Der zuvor erwähnte Übergang des Partikels ist gerade, beziehungsweise leicht nach links geneigt. Das Partikel folgt in gewissem Maße der Bewegung der Spitze des Cantilevers.

Der Schatten des Cantilevers ist schematisch als rotes Polygon in das Bild eingezeichnet. Im Vergleich von A.5a und A.5b fällt auf, dass das Partikel mit der Scanrichtung mitgedreht wurde. Wurde mit dem Cantilever zuletzt von links nach



rechts gescannt, so ist der Übergang zwischen fluoreszierendem und gebleichtem Anteil des Partikels leicht nach rechts geneigt. Wurde zuletzt von rechts nach links gescannt, so ist dieser Übergang wieder parallel zur Längsachse des Cantilevers, beziehungsweise nach links geneigt. Während des Scanvorganges ist in jeder Zeile ein leichtes Drehen um die Z-Achse des Partikels zu beobachten. Vermutlich folgt das Partikel der Spitze des Cantilevers auf ihrem Weg auf Grund von Adhäsion. Zusätzlich wurde nach jeder vollständigen Zeile in Bildrichtung abwärts gescannt. Dadurch lässt sich eine stückweise Verschiebung des Partikels beobachten, wie in 5.1.1 beschrieben wurde. Diese Bewegung ist erkennbar, wenn man die Position des Partikels aus der ersten Aufnahme der Messreihe mit dessen Position in der letzten Aufnahme vergleicht (siehe Bild A.6).

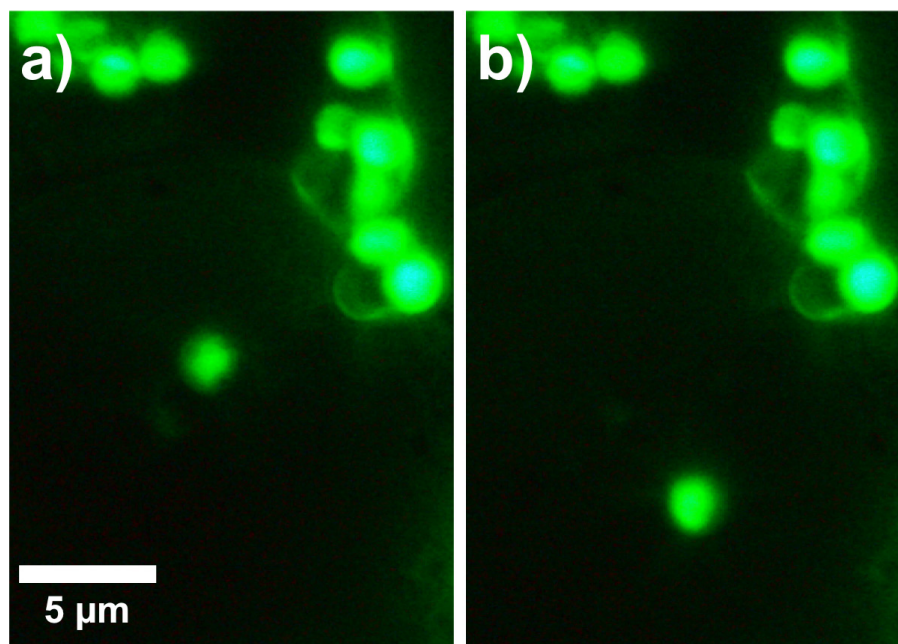


Bild A.6: Fluoreszenzmikroskopie-Aufnahme der Partikel-Manipulation im Tapping-Modus. Die beiden Aufnahmen zeigen das halbseitig fluoreszierende Partikel aus Abbildung A.5 vor und nach der Messung. Zusätzlich zu der Drehbewegung um die Z-Achse wurde das Partikel zeilenweise nach unten geschoben, bis zum Ende des Scanbereiches. Die Aufnahmen dienen als Vergleich zu den Experimenten im Peak-Force-Tapping-Modus.



7.3.3 Nicht manipulierbare Partikel

Bei manchen Manipulationsexperimenten konnte außerdem das in 5.1.1 beschriebene Verhalten nachgewiesen werden: In manchen Messungen im Peak-Force-Tapping-Modus wurden Partikel beobachtet, die während der Messung um weniger als Deren Durchmesser bewegt wurden und bei der nächsten Messung wieder am Ursprungsort lagen. Manche Partikel zeigten ein ähnliches Verhalten während der Manipulationsexperimente. Abbildung A.7 zeigt eine solche Messung. (Ein ähnliches Verhalten ist als Video auf der beigelegten CD unter dem Dateinamen „Kontrolliertes-Schieben-Lang-1“ ab 2:30 Minuten zu sehen.)

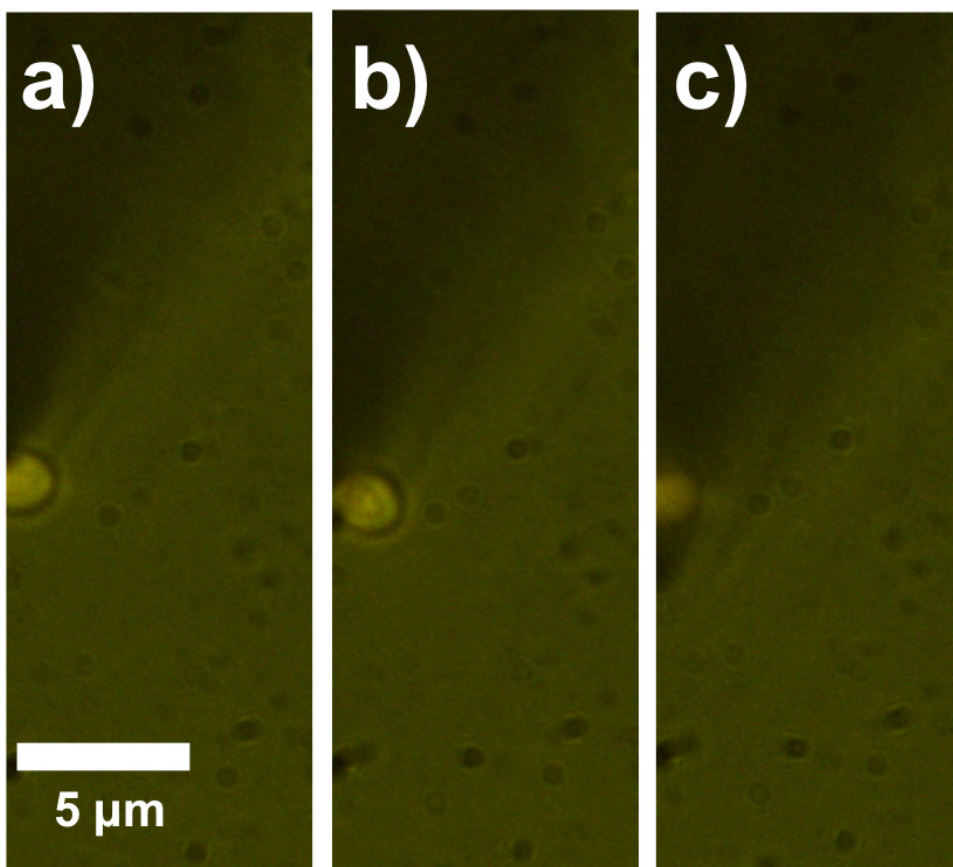


Bild A.7: Fluoreszenzmikroskopie-Aufnahme eines fluoreszierenden Partikels mit zusätzlicher Hintergrundbeleuchtung. Das Partikel sollte im Kontakt-Modus nach unten geschoben werden. Das Bild wurde so zugeschnitten, dass sich die Spitze des Cantilevers an der linken Bildkante befindet. Dadurch ist die horizontale Bewegung des Partikels leichter erkennbar. Das Partikel wurde zunächst ein Stück abwärts geschoben. Anschließend wich es der Spitze des Cantilevers, wie Teilbild b belegt, zur rechten Seite hin aus und kehrte in seine ursprüngliche Position zurück. Woher die Rückstellkraft bei Beobachtungen dieser Art kam konnte nicht geklärt werden. Dass Partikel zunächst bewegt wurden, anschließend aber wieder in ihre Ausgangsposition zurückkehrten war selten, wurde aber auch bei den Messungen im Peak-Force-Tapping-Modus beobachtet.

Anhand der drei Aufnahmen lässt sich erkennen, dass das Partikel zunächst vom Cantilever ein Stück weit geschoben wurde, bis es zur Seite hin auswich (A.7b) und wieder in die Ausgangslage zurück relaxierte (A.7c). Die Bilder wurden bewusst so zugeschnitten, dass der Cantilever nur halb zu sehen ist. Damit ist besser zu erkennen,

dass das Partikel zur Seite hin ausgewichen ist. Warum manche Partikel dieses Verhalten zeigen, konnte nicht geklärt werden. Selbst ein hochauflösendes Bild, das mit dem AFM aufgenommen wurde, nachdem das Partikel wegbewegt wurde, zeigte keine Besonderheiten auf der Oberfläche die dieses Phänomen erklären könnten.



7.4 Videos

Auf der beiliegenden CD befinden sich Videos die aus ausgewählten Manipulationsexperimenten erzeugt wurden. Im Folgenden ist eine kurze Beschreibung der einzelnen Dateien, besonders interessante Videos sind durch **fett** gedruckte Dateinamen hervorgehoben:

Dateiname	Beschreibung
Messspitze-Scannen	Dieses Video zeigt den Cantilever und dessen Spitze beim Scannen. Das Video wurde mit Durchlicht und Auflicht-Beleuchtung ohne Laser aufgenommen. Die Polystyrol-Partikel haben einen Durchmesser von 500 nm und sind als helle Punkte zu sehen. Der Cantilever ist als dunkler Schatten dessen Ende spitz zuläuft erkennbar. Die Messspitze ist als nahezu schwarzer Punkt zu sehen.
Kontakt-Modus-1mm_s-Partikel-1	Scanvorgang im Kontaktmodus in einer wässrigen Lösung mit pH 2 mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/s, wie in Kapitel 5.2.3 beschrieben. Zunächst fährt der Cantilever, bei eingeschalteter Hintergrundbeleuchtung, den Rand des Scanbereichs, in 7 μ m Abstand zur Probe ab. Anschließend wird die Beleuchtung so eingestellt, dass der Cantilever schwach erkennbar ist ohne die teilweise Fluoreszenz des Partikels zu überstrahlen. Während die Messspitze von oben nach unten über das Bild rastert, wird das Partikel zunächst bewegt, haftet anschließend an der Spitze an und löst sich nach wenigen weiteren Zeilen wieder davon. Eine Rollbewegung währenddessen kann vermutet werden, ist aber nicht eindeutig nachweisbar.
Kontakt-Modus-1mm_s-Partikel-2	Ähnlich wie in „Kontakt-Modus-1mm_s-Partikel-1“, jedoch an einer anderen Messposition.
Kontakt-Modus-1mm_s-Partikel-3	Ähnlich wie in „Kontakt-Modus-1mm_s-Partikel-1“, jedoch an einer anderen Messposition. Dieses Video zeigt das komplette Experiment von Kapitel 5.2.3, da bei diesem Video der Rollvorgang sehr gut beobachtet werden kann. Gegen Ende der Messung haftete das Partikel an der Messspitze an. Durch einen Scanvorgang von unten nach oben wurde versucht das Partikel von der Spitze zu lösen.



Kontrolliertes-Schieben-Partikel-1	Dieses Video zeigt ein kontrolliertes Schieben des Partikels in Luft entlang einer vorgegebenen Bahn mit der Messspitze in permanentem Kontakt zur Oberfläche. Das Partikel wird von der Messspitze geschoben und dreht sich nach einer Strecke von circa 3 μm um seine Z-Achse und weicht seitlich der Spitze aus.
Kontrolliertes-Schieben-Partikel-2a	Gleiches Experiment wie bei „Kontrolliertes-Schieben-Partikel-1“, das Partikel wird im Bild von unten nach oben geschoben.
Kontrolliertes-Schieben-Partikel-2b	Direkt im Anschluss zu „Kontrolliertes-Schieben-Partikel-2a“ wird dasselbe Partikel im Bild von rechts nach links geschoben. Es ist zu sehen, wie sich das Partikel zunächst schnell von links nach rechts bewegt, weil es durch attraktive Kräfte zum Cantilever gezogen wird, wie in Kapitel 5.2.1 gezeigt wurde.
Kontrolliertes-Schieben-Partikel-2c	Direkt im Anschluss zu „Kontrolliertes-Schieben-Partikel-2b“ wird dasselbe Partikel im Bild von links nach rechts geschoben.
Kontrolliertes-Schieben-Partikel-3	Das gleiche Experiment wie in den vorhergehenden Videos „Kontrolliertes-Schieben-Partikel“ mit einem weiteren Partikel.
Kontrolliertes-Schieben-Partikel-4	Das gleiche Experiment wie in den vorhergehenden Videos „Kontrolliertes-Schieben-Partikel“, allerdings bewegt sich die Messspitze entlang ihrer Bahn mit 600 $\mu\text{m/s}$, so dass das Partikel nur vor und nach der Manipulation zu sehen ist. Der Manipulationsvorgang selbst kann daher nicht beobachtet werden.
Kontrolliertes-Schieben-Lang-1	Ähnlich wie zuvor, allerdings in Milli-Q-Wasser mit einem pH Wert von 6. Das Video zeigt mehrere Manipulationsexperimente. Nach etwa 2 Minuten wurde die Hintergrundbeleuchtung aktiviert, so dass die Messspitze bei der Manipulation beobachtet werden kann. Bei 2:30 min scheint das Partikel an der Oberfläche so sehr zu haften, dass es sich nicht bewegt, sondern nur ausweicht, wie es in Kapitel 7.3.3 beschrieben wurde.
Kontrolliertes-Schieben-Lang-2	Ähnliches Experiment wie in „Kontrolliertes-Schieben-Lang-1“, allerdings ohne Hintergrundbeleuchtung. Auch hier scheint das Partikel an der Oberfläche zu haften und neigt sich nur bei der Manipulation zur Seite.



Kontrolliertes-Schieben-Drehen-1	Ähnlich wie in „Kontrolliertes-Schieben-Partikel“ wurde ein Partikel in Luft mit der Messspitze in permanentem Kontakt zur Oberfläche manipuliert. Wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben, wurde damit nachgewiesen, dass das Partikel, ohne eine nennenswerte Translationsbewegung, um seine Z-Achse gedreht werden kann. In dem Video wird die Messspitze zweimal von rechts nach links bewegt. Bei der ersten Bewegung können wieder deutlich attraktive Kräfte zwischen Spitze und Partikel beobachtet werden.
Kontrolliertes-Schieben-Drehen-2	Dasselbe Experiment wie in „Kontrolliertes-Schieben-Drehen-1“ allerdings wurde die Messspitze insgesamt dreimal von rechts nach links bewegt. Bilder aus diesem Video werden in Kapitel 5.2.1 behandelt.
Tapping-Modus-Partikel-1	Die Messspitze rastert in Luft im Tapping-Modus zeilenweise im Bild von oben nach unten über die Probe. Zunächst wird das teilweise gebleichte Partikel zur Spitze hin gezogen und wird anschließend Stückweise nach unten bewegt. Das Experiment wurde in Kapitel 7.2.2 beschrieben und soll auf Grund seiner Ähnlichkeit einen Einblick in das Verhalten der Partikel bei Messungen im Peak-Force-Tapping-Modus wie in den Kapiteln 4.1 und 5.1 bieten.
Tapping-Modus-Partikel-2	Wie in „Tapping-Modus-Partikel-1“, jedoch mit einem vollständig gebleichten Partikel.
Tapping-Modus-pH6	Dieses Video zeigt ein vergleichbares Experiment, wie in „Tapping-Modus-Partikel-1“, jedoch in Milli-Q-Wasser mit pH 6. Die langsame Scanrichtung ist im Bild von oben nach unten, die Schnelle ist zeilenweise von links nach rechts und zurück. Das Drehen des Partikels und dessen Bewegung ist erkennbar, wie in Kapitel 7.2.2 beschrieben.
Kontakt-Modus-Partikel-Agglomerat	In Milli-Q-Wasser mit einem pH-Wert von 6 wurde die Messspitze im Kontakt-Modus über die Oberfläche gerastert. Dabei wurden verschiedene Stellen mit Agglomeraten von mehreren Partikeln ausgewählt, um zu sehen, wie stark die Adhäsion der Partikel untereinander ist. Man erkennt, dass sie aneinander haften und sich in Ketten oder in mehrlagigen Schichten bewegen.



8. Literaturverzeichnis

- 1 Moore, G. E. Cramming More Components onto Integrated Circuits (Reprinted from Electronics, Pg 114-117, April 19, 1965). *Proceedings of the Ieee* **86**, 82-85,(1998).
- 2 International-Roadmap-Committee. International Technology Roadmap for Semiconductors: 2013 Edition Executive Summary. *Semiconductor Industry Association, San Francisco, CA*,(2013).
- 3 Salah, K., Ismail, Y. and El-Rouby, A. in *Arbitrary Modeling of Tsvs for 3d Integrated Circuits* 1-15 (Springer, 2015).
- 4 Kern, W. The Evolution of Silicon-Wafer Cleaning Technology. *Journal of the Electrochemical Society* **137**, 1887-1892,(1990).
- 5 Schmidt, P. F. and Pearce, C. W. A Neutron Activation Analysis Study of the Sources of Transition Group Metal Contamination in the Silicon Device Manufacturing Process. *Journal of the Electrochemical Society* **128**, 630-637,(1981).
- 6 Stacy, W. T., Allison, D. F., Wu, T. C. *et al.* Semiconductor Silicon 1981. *The Electrochemical Society, Pennington, NJ*, 344,(1981).
- 7 Licciardello, A., Puglisi, O. and Pignataro, S. Effect of Organic Contaminants on the Oxidation Kinetics of Silicon at Room Temperature. *Applied Physics Letters* **48**, 41-43,(1986).
- 8 Kern, W. *Thin Film Processes II*. Vol. 2 ISBN: 0080524214 (Academic press, 2012).
- 9 Thomas, C. O., Craft, W. H. and Koontz, D. E. in *Materials and Electron Device Processing: A Symposium Presented at a National Technical Meeting of the American Society for Testing and Materials, Philadelphia. Pa., April 5-7, 1961*. 101 (American Society for Testing and Materials).
- 10 Kern, W. and Puotinen, D. A. *RCA review* **31**, 187,(1970).
- 11 Mayer, A. and Shwartzman, S. Megasonic Cleaning: A New Cleaning and Drying System for Use in Semiconductor Processing. *Journal of Electronic Materials* **8**, 855-864,(1979).
- 12 Shwartzman, S., Mayer, A. and Kern, W. Megasonic Particle Removal from Solid-State Wafers. *RCA review* **46**, 81-105,(1985).
- 13 Henderson, R. C. Silicon Cleaning with Hydrogen Peroxide Solutions: A High Energy Electron Diffraction and Auger Electron Spectroscopy Study. *Journal of the Electrochemical Society* **119**, 772-775,(1972).
- 14 Meek, R. L., Buck, T. M. and Gibbon, C. F. Silicon Surface Contamination: Polishing and Cleaning. *Journal of the Electrochemical Society* **120**, 1241-1246,(1973).
- 15 Amick, J. A. Cleanliness and Cleaning of Si Wafers. *Solid-State Technology* **47**, 11-47,(1976).
- 16 Peters, D. A. and Deckert, C. A. Removal of Photoresist Film Residues from Wafer Surfaces. *Journal of the Electrochemical Society* **126**, 883-886,(1979).
- 17 Lampert, I. Influence of the Cleaning Method on the Chemical Behavior of Hydrophilic Silicon Surfaces. *Journal of the Electrochemical Society* **134**, C125-C125 (1987).



- 18 Gould, G. and Irene, E. A. The Influence of Silicon Surface Cleaning Treatments on Silicon Oxidation. *Journal of the Electrochemical Society* **134**, C125-C125 (1987).
- 19 Probst, V., Böhm, H. J., Schaber, H. *et al.* Analysis of Polysilicon Diffusion Sources. *Journal of the Electrochemical Society* **135**, 671-676,(1988).
- 20 Burkman, D. C., Peterson, C. A., Zazzera, L. A. *et al.* Understanding and Specifying the Sources and Effects of Surface Contamination in Semiconductor Processing. *Microcontamination*, 57-62,(1988).
- 21 Watanabe, M., Harazono, M., Hiratsuka, Y. *et al.* Etching Rates of SiO₂ and Si₃N₄ Insulating Films in Ammonia Hydrogen-Peroxide Cleaning Process. *Journal of the Electrochemical Society* **130**, C80-C80 (1983).
- 22 Kern, W. Purifying Si and SiO₂ Surfaces with Hydrogen Peroxide. *Semiconductor International* **7**, 94-99,(1984).
- 23 Vossen, J. L. Glow Discharge Phenomena in Plasma Etching and Plasma Deposition. *Journal of the Electrochemical Society* **126**, 319-324,(1979).
- 24 Vossen, J. L., Thomas Iii, J. H., Maa, J. S. *et al.* Preparation of Surfaces for High Quality Interface Formation. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **2**, 212-215,(1984).
- 25 Menon, V. B., Michaels, L. D., Donovan, R. P. *et al.* in *Particles on Surfaces* 2 297-306 (Springer, 1989).
- 26 Bardina, J. and Mittal, K. L. in *Particles on Surfaces* (Plenum, New York, 1988).
- 27 Bardina, J. in *Methods for Surface Particle Removal: A Comparative Study* 329-338 (Springer, 1988).
- 28 Skidmore, K. Cleaning Techniques for Wafer Surfaces. *Semiconductor International* **9**, 80-85,(1987).
- 29 Burggraaf, P. Vapor-Phase Cleaning at Reduced Pressure. *Semiconductor International*, 36,(1989).
- 30 Vig, J. R. and Mittal, K. L. Treatise on Clean Surface Technology.(1987).
- 31 Ruzyllo, J., Duranko, G. T. and Hoff, A. M. Preoxidation Uv Treatment of Silicon Wafers. *Journal of the Electrochemical Society* **134**, 2052-2055,(1987).
- 32 Ruzyllo, J., Hoff, A., Frystak, D. *et al.* Electrical Evaluation of Wet and Dry Cleaning Procedures for Silicon Device Fabrication. *Journal of the Electrochemical Society* **136**, 1474-1476,(1989).
- 33 Burggraaf, P. S. Wafer Cleaning: Brush and High-Pressure Scrubbers. *Semiconductor International* **4**, 71-88,(1981).
- 34 Menon, V. B., Clayton, A. C. and Donovan, R. P. Removing Particulate Contaminants from Silicon Wafers: A Critical Evaluation. *Microcontamination* **7**, 31-34,107-108,(1989).
- 35 Burkman, D. Optimizing the Cleaning Procedure for Silicon Wafers Prior to High Temperature Operations. *Semiconductor International* **4**, 103-116,(1981).
- 36 Mcconnell, C. F. and Walter, A. E. Method and System for Fluid Treatment of Semiconductor Wafers. (1989).
- 37 Skidmore, K. Dry Wafers Cleanly: Without Spinning. *Semiconductor International* **81**,(1989).



- 38 Mishima, H., Mizuniwa, T., Abe, M. *et al.* in *Proceedings of the 9th International Committee of Contamination Control Societies Conference*, 1988. 445-456.
- 39 Binnig, G., Quate, C. F. and Gerber, C. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters* **56**, 930,(1986).
- 40 Sitti, M. Controlled Pushing of Nanoparticles: Modeling and Experiments. *Ieee-Asme Transactions on Mechatronics* **5**, 199-211,(2000).
- 41 Darwich, S., Mougín, K., Rao, A. *et al.* Manipulation of Gold Colloidal Nanoparticles with Atomic Force Microscopy in Dynamic Mode: Influence of Particle-Substrate Chemistry and Morphology, and of Operating Conditions. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2**, 85-98,(2011).
- 42 Guo, D., Li, J., Chang, L. *et al.* Measurement of the Friction between Single Polystyrene Nanospheres and Silicon Surface Using Atomic Force Microscopy. *Langmuir* **29**, 6920-6925,(2013).
- 43 Peter, D., Dalmer, M., Lechner, A. *et al.* Measurement of the Mechanical Stability of Semiconductor Line Structures in Drying Liquids with Application to Pattern Collapse. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **21**, (2011).
- 44 Schaefer, D., Patil, A., Andres, R. *et al.* Nanoindentation of a Supported Au Cluster. *Applied Physics Letters* **63**, 1492-1494,(1993).
- 45 Mahoney, W., Schaefer, D., Patil, A. *et al.* Substrate Induced Deformation of Nanometer-Size Gold Clusters Studied by Non-Contact Afm and Tem. *Surface science* **316**, 383-390,(1994).
- 46 Schaefer, D., Reifengerger, R., Patil, A. *et al.* Fabrication of Two - Dimensional Arrays of Nanometer - Size Clusters with the Atomic Force Microscope. *Applied Physics Letters* **66**, 1012-1014,(1995).
- 47 Junno, T., Deppert, K., Montelius, L. *et al.* Controlled Manipulation of Nanoparticles with an Atomic Force Microscope. *Applied Physics Letters* **66**, 3627-3629,(1995).
- 48 Resch, R., Baur, C., Bugacov, A. *et al.* Linking and Manipulation of Gold Multinanoparticle Structures Using Dithiols and Scanning Force Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 3647-3650,(1999).
- 49 Ramachandran, T. R., Baur, C., Bugacov, A. *et al.* Direct and Controlled Manipulation of Nanometer-Sized Particles Using the Non-Contact Atomic Force Microscope. *Nanotechnology* **9**, 237-245,(1998).
- 50 Hansen, L. T., Kuhle, A., Sorensen, A. H. *et al.* A Technique for Positioning Nanoparticles Using an Atomic Force Microscope. *Nanotechnology* **9**, 337-342,(1998).
- 51 Resch, R., Lewis, D., Meltzer, S. *et al.* Manipulation of Gold Nanoparticles in Liquid Environments Using Scanning Force Microscopy. *Ultramicroscopy* **82**, 135-139,(2000).
- 52 Resch, R., Baur, C., Bugacov, A. *et al.* Building and Manipulating Three-Dimensional and Linked Two-Dimensional Structures of Nanoparticles Using Scanning Force Microscopy. *Langmuir* **14**, 6613-6616,(1998).
- 53 Baur, C., Bugacov, A., Koel, B. *et al.* Nanoparticle Manipulation by Mechanical Pushing: Underlying Phenomena and Real-Time Monitoring. *Nanotechnology* **9**, 360,(1998).



- 54 Sitti, M. Atomic Force Microscope Probe Based Controlled Pushing for Nanotribological Characterization. *Ieee-Asme Transactions on Mechatronics* **9**, 343-349,(2004).
- 55 Martin, M., Roschier, L., Hakonen, P. *et al.* Manipulation of Ag Nanoparticles Utilizing Noncontact Atomic Force Microscopy. *Applied Physics Letters* **73**, 1505-1507,(1998).
- 56 Decossas, S., Mazen, F., Baron, T. *et al.* Atomic Force Microscopy Nanomanipulation of Silicon Nanocrystals for Nanodevice Fabrication. *Nanotechnology* **14**, 1272,(2003).
- 57 Hansen, L. T., Kühle, A., Sørensen, A. H. *et al.* A Technique for Positioning Nanoparticles Using an Atomic Force Microscope. *Nanotechnology* **9**, 337,(1998).
- 58 Blideran, M. M., Fleischer, M., Henschel, W. *et al.* Characterization and Operation of a Mechanically Actuated Silicon Microgripper. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **24**, 3239-3243,(2006).
- 59 Mazerolle, S., Breguet, J.-M., Steinecker, A. *et al.* Nanomanipulation in a Scanning Electron Microscope. *Journal of Materials Processing Technology* **167**, 371-382,(2005).
- 60 Miyazaki, H. T., Tomizawa, Y., Saito, S. *et al.* Adhesion of Micrometer-Sized Polymer Particles under a Scanning Electron Microscope. *Journal of Applied Physics* **88**, 3330-3340,(2000).
- 61 Saito, S., Miyazaki, H. T., Sato, T. *et al.* Kinematics of Mechanical and Adhesion Micromanipulation under a Scanning Electron Microscope. *Journal of Applied Physics* **92**, 5140-5149,(2002).
- 62 Kasaya, T., Miyazaki, H. T., Saito, S. *et al.* Image-Based Autonomous Micromanipulation System for Arrangement of Spheres in a Scanning Electron Microscope. *Review of Scientific Instruments* **75**, 2033-2042,(2004).
- 63 Egashira, M., Konno, T. and Shinya, N. Powder Particle Manipulation and Assemblage Using Microprobe. *Journal of intelligent material systems and structures* **7**, 267-271,(1996).
- 64 Takahashi, K., Kajihara, H., Urago, M. *et al.* Voltage Required to Detach an Adhered Particle by Coulomb Interaction for Micromanipulation. *Journal of Applied Physics* **90**, 432-437,(2001).
- 65 Saito, S., Himeno, H. and Takahashi, K. Electrostatic Detachment of an Adhering Particle from a Micromanipulated Probe. *Journal of Applied Physics* **93**, 2219-2224,(2003).
- 66 Saito, S., Himeno, H., Takahashi, K. *et al.* Kinetic Control of a Particle by Voltage Sequence for a Nonimpact Electrostatic Micromanipulation. *Applied Physics Letters* **83**, 2076-2078,(2003).
- 67 Chiou, P. Y., Ohta, A. T. and Wu, M. C. Massively Parallel Manipulation of Single Cells and Microparticles Using Optical Images. *Nature* **436**, 370-372,(2005).
- 68 Obata, K. J., Motokado, T., Saito, S. *et al.* A Scheme for Micro-Manipulation Based on Capillary Force. *Journal of Fluid Mechanics* **498**, 113-121,(2004).
- 69 Orr, F. M., Scriven, L. E. and Rivas, A. P. Pendular Rings between Solids: Meniscus Properties and Capillary Force. *Journal of Fluid Mechanics* **67**, 723-742,(1975).



- 70 Saito, S., Motokado, T., Obata, K. J. *et al.* Capillary Force with a Concave Probe-Tip for Micromanipulation. *Applied Physics Letters* **87**, 234103,(2005).
- 71 Ding, W. Q. Micro/Nano-Particle Manipulation and Adhesion Studies. *Journal of Adhesion Science and Technology* **22**, 457-480,(2008).
- 72 Pittenger, B., Erina, N. and Chanmin, S. *Bruker Application Note* **128**,(2009).
- 73 De Pablo, P. J., Colchero, J., Gomez-Herrero, J. *et al.* Jumping Mode Scanning Force Microscopy. *Applied Physics Letters* **73**, 3300-3302,(1998).
- 74 Rosazeiser, A., Weilandt, E., Hild, S. *et al.* The Simultaneous Measurement of Elastic, Electrostatic and Adhesive Properties by Scanning Force Microscopy: Pulsed-Force Mode Operation. *Measurement Science & Technology* **8**, 1333-1338,(1997).
- 75 Spizig, P. M. Dynamische Rasterkraftmikroskopie Phd Thesis. *University of Ulm, Faculty of Natural Sciences PhD Thesis*,(2002).
- 76 Vanderwerf, K. O., Putman, C. a. J., Degrooth, B. G. *et al.* Adhesion Force Imaging in Air and Liquid by Adhesion Mode Atomic-Force Microscopy. *Applied Physics Letters* **65**, 1195-1197,(1994).
- 77 Dokukin, M. E. and Sokolov, I. Quantitative Mapping of the Elastic Modulus of Soft Materials with Harmonix and Peakforce Qnm Afm Modes. *Langmuir* **28**, 16060-16071,(2012).
- 78 Young, T., Monclus, M., Burnett, T. *et al.* The Use of the Peakforcetm Quantitative Nanomechanical Mapping Afm-Based Method for High-Resolution Young's Modulus Measurement of Polymers. *Measurement Science and Technology* **22**, 125703,(2011).
- 79 Dufrêne, Y. F., Martínez-Martín, D., Medalsy, I. *et al.* Multiparametric Imaging of Biological Systems by Force-Distance Curve-Based Afm. *Nature Methods* **10**, 847-854,(2013).
- 80 Voss, A., Stark, R. W. and Dietz, C. Surface Versus Volume Properties on the Nanoscale: Elastomeric Polypropylene. *Macromolecules* **47**, 5236-5245,(2014).
- 81 Dong, L. Q., Hollis, T., Fishwick, S. *et al.* Synthesis, Manipulation and Conductivity of Supramolecular Polymer Nanowires. *Chemistry-a European Journal* **13**, 822-828,(2007).
- 82 Bordag, M., Ribayrol, A., Conache, G. *et al.* Shear Stress Measurements on Inas Nanowires by Afm Manipulation. *Small* **3**, 1398-1401,(2007).
- 83 Thelander, C. and Samuelson, L. Afm Manipulation of Carbon Nanotubes: Realization of Ultra-Fine Nanoelectrodes. *Nanotechnology* **13**, 108-113,(2002).
- 84 Rubio - Sierra, F. J., Heckl, W. M. and Stark, R. W. Nanomanipulation by Atomic Force Microscopy. *Advanced Engineering Materials* **7**, 193-196,(2005).
- 85 Li, G. Y., Xi, N., Yu, M. M. *et al.* Development of Augmented Reality System for Afm-Based Nanomanipulation. *Ieee-Asme Transactions on Mechatronics* **9**, 358-365,(2004).
- 86 Mokaberi, B. and Requicha, A. a. G. Drift Compensation for Automatic Nanomanipulation with Scanning Probe Microscopes. *Ieee Transactions on Automation Science and Engineering* **3**, 199-207,(2006).
- 87 Lee, M. H., Jaffe, A. B. and Mittal, K. L. (Plenum Press New York, 1988).
- 88 Mittal, K. L. *Particles on Surfaces 2*. (Springer, 1988).



- 89 Mittal, K. *Particles on Surfaces 3*. (Springer, 1991).
- 90 Mittal, K. L. *Particles on Surfaces: Detection, Adhesion and Removal*. Vol. 9 (CRC Press, 2006).
- 91 Kallay, N., Biškup, B., Tomić, M. *et al.* Particle Adhesion and Removal in Model Systems: X. The Effect of Electrolytes on Particle Detachment. *Journal of Colloid and Interface Science* **114**, 357-362,(1986).
- 92 Decuzzi, P. and Ferrari, M. The Adhesive Strength of Non-Spherical Particles Mediated by Specific Interactions. *Biomaterials* **27**, 5307-5314,(2006).
- 93 Götzinger, M. and Peukert, W. Particle Adhesion Force Distributions on Rough Surfaces. *Langmuir* **20**, 5298-5303,(2004).
- 94 Segeren, L., Siebum, B., Karssenbergh, F. *et al.* Microparticle Adhesion Studies by Atomic Force Microscopy. *Journal of Adhesion Science and Technology* **16**, 793-828,(2002).
- 95 Drelich, J. and Mittal, K. L. *Atomic Force Microscopy in Adhesion Studies*. (CRC Press, 2005).
- 96 Aeedo, M., Radu, I., Adamiak, K. *et al.* Elsevier Journal of Electrostatics 40&41 (1997) 747-756. *Journal of Electrostatics* **40**, 747-756,(1997).
- 97 Feng, J. Q. and Hays, D. A. Theory of Electric Field Detachment of Charged Toner Particles in Electrophotography. *Journal of Imaging Science and Technology* **44**, 19-25,(2000).
- 98 Hays, D. A. Toner Adhesion. *The Journal of Adhesion* **51**, 41-48,(1995).
- 99 Mizes, H., Ott, M., Eklund, E. *et al.* Small Particle Adhesion: Measurement and Control. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **165**, 11-23,(2000).
- 100 Rimai, D., Quesnel, D. and Reifengerger, R. The Adhesion of Irregularly-Shaped 8 Mm Diameter Particles to Substrates: The Contributions of Electrostatic and Van Der Waals Interactions. *The Journal of Adhesion* **74**, 283-299,(2000).
- 101 Rimai, D., Ezenyilimba, M. and Quesnel, D. Effects of Electrostatic and Van Der Waals Interactions on the Adhesion of Spherical 7 Mm Particles. *The Journal of Adhesion* **81**, 245-269,(2005).
- 102 Cetinkaya, C., Vanderwood, R. and Rowell, M. Nanoparticle Removal from Substrates with Pulsed-Laser Induced Plasma and Shock Waves. *Journal of Adhesion Science and Technology* **16**, 1201-1214,(2002).
- 103 Hooper, T. and Cetinkaya, C. Efficiency Studies of Particle Removal with Pulsed-Laser Induced Plasma. *Journal of Adhesion Science and Technology* **17**, 763-776,(2003).
- 104 Cetinkaya, C. and Peri, M. M. Non-Contact Nanoparticle Removal with Laser Induced Plasma Pulses. *Nanotechnology* **15**, 435,(2004).
- 105 Devarapalli, V. K., Peri, M. M. and Cetinkaya, C. Particle Removal with Liquid-Film-Enhanced Laser-Induced Plasma. *Journal of Adhesion Science and Technology* **20**, 233-243,(2006).
- 106 Peri, M. M., Varghese, I., Zhou, D. *et al.* Nanoparticle Removal Using Laser-Induced Plasma Shock Waves. *Particulate Science and Technology* **25**, 91-106,(2007).
- 107 Gan, Y. Invited Review Article: A Review of Techniques for Attaching Micro- and Nanoparticles to a Probe's Tip for Surface Force and near-Field Optical Measurements. *Review of Scientific Instruments* **78**, 081101,(2007).



- 108 Gady, B., Schleef, D., Reifenger, R. *et al.* The Interaction between Micrometer-Size Particles and Flat Substrates: A Quantitative Study of Jump-to-Contact. *The Journal of Adhesion* **67**, 291-305,(1998).
- 109 Gady, B., Schleef, D., Reifenger, R. *et al.* Identification of Electrostatic and Van Der Waals Interaction Forces between a Micrometer-Size Sphere and a Flat Substrate. *Physical Review B* **53**, 8065,(1996).
- 110 Gady, B., Reifenger, R., Rimai, D. *et al.* Contact Electrification and the Interaction Force between a Micrometer-Size Polystyrene Sphere and a Graphite Surface. *Langmuir* **13**, 2533-2537,(1997).
- 111 Farshchi-Tabrizi, M., Kappl, M., Cheng, Y. *et al.* On the Adhesion between Fine Particles and Nanocontacts: An Atomic Force Microscope Study. *Langmuir* **22**, 2171-2184,(2006).
- 112 Pakarinen, O., Foster, A., Paajanen, M. *et al.* Towards an Accurate Description of the Capillary Force in Nanoparticle-Surface Interactions. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **13**, 1175,(2005).
- 113 Chan, D., Dagastine, R. and White, L. Forces between a Rigid Probe Particle and a Liquid Interface: I. The Repulsive Case. *Journal of Colloid and Interface Science* **236**, 141-154,(2001).
- 114 Dagastine, R. R., Prieve, D. C. and White, L. R. Forces between a Rigid Probe Particle and a Liquid Interface: Iii. Extraction of the Planar Half-Space Interaction Energy $E(D)$. *Journal of Colloid and Interface Science* **269**, 84-96,(2004).
- 115 Nalaskowski, J., Drelich, J., Hupka, J. *et al.* Adhesion between Hydrocarbon Particles and Silica Surfaces with Different Degrees of Hydration as Determined by the Afm Colloidal Probe Technique. *Langmuir* **19**, 5311-5317,(2003).
- 116 Bowen, W. R., Hilal, N., Lovitt, R. W. *et al.* An Atomic Force Microscopy Study of the Adhesion of a Silica Sphere to a Silica Surface—Effects of Surface Cleaning. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **157**, 117-125,(1999).
- 117 Butt, H.-J. A Technique for Measuring the Force between a Colloidal Particle in Water and a Bubble. *Journal of Colloid and Interface Science* **166**, 109-117,(1994).
- 118 Preuss, M. and Butt, H.-J. Direct Measurement of Particle-Bubble Interactions in Aqueous Electrolyte: Dependence on Surfactant. *Langmuir* **14**, 3164-3174,(1998).
- 119 Mulvaney, P., Perera, J., Biggs, S. *et al.* The Direct Measurement of the Forces of Interaction between a Colloid Particle and an Oil Droplet. *Journal of Colloid and Interface Science* **183**, 614-616,(1996).
- 120 Mougin, K., Gnecco, E., Rao, A. *et al.* Manipulation of Gold Nanoparticles: Influence of Surface Chemistry, Temperature, and Environment (Vacuum Versus Ambient Atmosphere). *Langmuir* **24**, 1577-1581,(2008).
- 121 Cooper, K., Gupta, A. and Beaudoin, S. Substrate Morphology and Particle Adhesion in Reacting Systems. *Journal of Colloid and Interface Science* **228**, 213-219,(2000).
- 122 Zhou, H., Götzinger, M. and Peukert, W. The Influence of Particle Charge and Roughness on Particle–Substrate Adhesion. *Powder Technology* **135**, 82-91,(2003).



- 123 George, M. and Goddard, D. The Characterisation of Rough Particle Contacts by Atomic Force Microscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* **299**, 665-672,(2006).
- 124 Rabinovich, Y. I., Adler, J. J., Ata, A. *et al.* Adhesion between Nanoscale Rough Surfaces: I. Role of Asperity Geometry. *Journal of Colloid and Interface Science* **232**, 10-16,(2000).
- 125 Rabinovich, Y. I., Adler, J. J., Ata, A. *et al.* Adhesion between Nanoscale Rough Surfaces: II. Measurement and Comparison with Theory. *Journal of Colloid and Interface Science* **232**, 17-24,(2000).
- 126 Cooper, K., Ohler, N., Gupta, A. *et al.* Analysis of Contact Interactions between a Rough Deformable Colloid and a Smooth Substrate. *Journal of Colloid and Interface Science* **222**, 63-74,(2000).
- 127 Schaefer, D., Carpenter, M., Gady, B. *et al.* Surface Roughness and Its Influence on Particle Adhesion Using Atomic Force Techniques. *Journal of Adhesion Science and Technology* **9**, 1049-1062,(1995).
- 128 Hariadi, R., Langford, S. and Dickinson, J. Scanning Force Microscope Observations of Particle Detachment from Substrates: The Role of Water Vapor in Tribological Debonding. *Journal of Applied Physics* **86**, 4885-4891,(1999).
- 129 Dickinson, J., Hariadi, R., Scudiero, L. *et al.* A Scanning Force Microscope Study of Detachment of Nanometer - Sized Particles from Glass Surfaces. *Tribology Letters* **7**, 113-119,(1999).
- 130 Dickinson, J., Hariadi, R. and Langford, S. Mechanical Detachment of Nanometer Particles Strongly Adhering to a Substrate: An Application of Corrosive Tribology. *The Journal of Adhesion* **74**, 373-390,(2000).
- 131 Korayem, M. H. and Zakeri, M. Sensitivity Analysis of Nanoparticles Pushing Critical Conditions in 2-D Controlled Nanomanipulation Based on Afm. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* **41**, 714-726,(2008).
- 132 Yuan, Y. and Lenhoff, A. M. Measurement of Mobility of Adsorbed Colloids by Lateral Force Microscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* **267**, 352-359,(2003).
- 133 Ecke, S. and Butt, H.-J. Friction between Individual Microcontacts. *Journal of Colloid and Interface Science* **244**, 432-435,(2001).
- 134 Ecke, S., Raiteri, R., Bonaccorso, E. *et al.* Measuring Normal and Friction Forces Acting on Individual Fine Particles. *Review of Scientific Instruments* **72**, 4164-4170,(2001).
- 135 Alvarez-Asencio, R., Pan, J. S., Thormann, E. *et al.* Tribological Properties Mapping: Local Variation in Friction Coefficient and Adhesion. *Tribology Letters* **50**, 387-395,(2013).
- 136 Munz, M. Force Calibration in Lateral Force Microscopy: A Review of the Experimental Methods. *Journal of Physics D-Applied Physics* **43**,(2010).
- 137 Heim, L.-O., Blum, J., Preuss, M. *et al.* Adhesion and Friction Forces between Spherical Micrometer-Sized Particles. *Physical Review Letters* **83**, 3328,(1999).
- 138 Dominik, C. and Tielens, A. Resistance to Rolling in the Adhesive Contact of Two Elastic Spheres. *Philosophical Magazine A* **72**, 783-803,(1995).



- 139 Tafazzoli, A. and Sitti, M. Dynamic Modes of Nanoparticle Motion During Nanoprobe-Based Manipulation. *Ieee-Asme Transactions on Mechatronics conference*, 35-37,(2004).
- 140 Evstigneev, M., Mougin, K. and Reimann, P. Modeling of Nanoparticle Manipulation by Afm: Rolling Vs. Sliding Regimes. *Epl* **101**,(2013).
- 141 Zakeri, M. and Faraji, J. Modeling of the Rough Spherical Nanoparticles Manipulation on a Substrate Based on the Afm Nanorobot. *Applied Physics a Materials Science & Processing* **117**, 1947-1962,(2014).
- 142 Korayem, M. H., Motaghi, A. and Zakeri, M. Dynamic Modeling of Submerged Nanoparticle Pushing Based on Atomic Force Microscopy in Liquid Medium. *Journal of Nanoparticle Research* **13**, 5009-5019,(2011).
- 143 Saraee, M. B. and Korayem, M. H. Dynamic Simulation and Modeling of the Motion Modes Produced During the 3d Controlled Manipulation of Biological Micro/Nanoparticles Based on the Afm. *Journal of Theoretical Biology* **378**, 65-78,(2015).
- 144 Krijt, S., Dominik, C. and Tielens, A. Rolling Friction of Adhesive Microspheres. *Journal of Physics D-Applied Physics* **47**,(2014).
- 145 Peri, M. M. and Cetinkaya*, C. Rolling Resistance Moment of Microspheres on Surfaces. *Philosophical Magazine* **85**, 1347-1357,(2005).
- 146 Ritter, C., Heyde, M., Schwarz, U. D. *et al.* Controlled Translational Manipulation of Small Latex Spheres by Dynamic Force Microscopy. *Langmuir* **18**, 7798-7803,(2002).
- 147 Chaumet, P. C., Rahmani, A. and Nieto-Vesperinas, M. Optical Trapping and Manipulation of Nano-Objects with an Apertureless Probe. *Physical Review Letters* **88**, 123601,(2002).
- 148 Hunter, R. J. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. Vol. 1st ed. (Academic Press New York, 1981).
- 149 Kirby, B. J. and Hasselbrink, E. F. Zeta Potential of Microfluidic Substrates: 2. Data for Polymers. *Electrophoresis* **25**, 203-213,(2004).
- 150 Dupont-Gillain, C. C., Adriaensen, Y., Derclaye, S. *et al.* Plasma-Oxidized Polystyrene: Wetting Properties and Surface Reconstruction. *Langmuir* **16**, 8194-8200,(2000).
- 151 Butt, H.-J. Electrostatic Interaction in Scanning Probe Microscopy When Imaging in Electrolyte Solutions. *Nanotechnology* **3**, 60,(1992).
- 152 Davies, B. and Ninham, B. W. Van Der Waals Forces in Electrolytes. *Journal of Chemical Physics* **56**, 5797-&,(1972).
- 153 Freitas, A. M. and Sharma, M. M. Detachment of Particles from Surfaces: An Afm Study. *Journal of Colloid and Interface Science* **233**, 73-82,(2001).
- 154 Melitz, W., Shen, J., Kummel, A. C. *et al.* Kelvin Probe Force Microscopy and Its Application. *Surface Science Reports* **66**, 1-27,(2011).
- 155 Hertz, H. *Über Die Berührung Fester, Elastischer Körper*. Vol. 92 156-71 (J. Reine und Angewandte Mathematik, 1881).
- 156 Sneddon, I. N. The Relation between Load and Penetration in the Axisymmetric Boussinesq Problem for a Punch of Arbitrary Profile. *International Journal of Engineering Science* **3**, 47-57,(1965).
- 157 Hörning, M., Kidoaki, S., Kawano, T. *et al.* Rigidity Matching between Cells and the Extracellular Matrix Leads to the Stabilization of Cardiac Conduction. *Biophysical Journal* **102**, 379-387,(2012).



- 158 Johnson, K. L., Kendall, K. and Roberts, A. D. in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 301-313 (The Royal Society).
- 159 Maugis, D. *Contact, Adhesion and Rupture of Elastic Solids*. Vol. 130 (Springer Science & Business Media, 2013).
- 160 Butt, H.-J. and Kappl, M. *Surface and Interfacial Forces*. (John Wiley & Sons, 2009).
- 161 Butt, H.-J., Graf, K. and Kappl, M. *Physics and Chemistry of Interfaces*. (John Wiley & Sons, 2006).
- 162 Jost, H. P. *Lubrication: Tribology; Education and Research; Report on the Present Position and Industry's Needs (Submitted to the Department of Education and Science by the Lubrication Engineering and Research) Working Group*. (HM Stationery Office, 1966).
- 163 Stark, R. W., Schitter, G. and Stemmer, A. Velocity Dependent Friction Laws in Contact Mode Atomic Force Microscopy. *Ultramicroscopy* **100**, 309-317,(2004).
- 164 Carpick, R. W. and Salmeron, M. Scratching the Surface: Fundamental Investigations of Tribology with Atomic Force Microscopy. *Chemical Reviews* **97**, 1163-1194,(1997).
- 165 Schwarz, U. and Hölscher, H. (Modern Tribology Handbook, CRC Press, Boca Raton, FL, 2001).
- 166 Abbe, E. Beiträge Zur Theorie Des Mikroskops Und Der Mikroskopischen Wahrnehmung. *Archiv für mikroskopische Anatomie* **9**, 413-418,(1873).
- 167 Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. *et al.* Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters* **49**, 57,(1982).
- 168 Bouju, X., Joachim, C. and Girard, C. Single-Atom Motion During a Lateral Stm Manipulation. *Physical Review B* **59**, R7845,(1999).
- 169 Meyer, G. and Amer, N. M. Novel Optical Approach to Atomic Force Microscopy. *Applied Physics Letters* **53**, 1045-1047,(1988).
- 170 Schiwek, S., Heim, L.-O., Stark, R. W. *et al.* Manipulation of Polystyrene Nanoparticles on a Silicon Wafer in the Peak Force Tapping Mode in Water: Ph-Dependent Friction and Adhesion Force. *Journal of Applied Physics* **117**, 104303,(2015).
- 171 Chan, C. U. and Ohl, C.-D. Surface Nanobubble Nucleation Visualized with TIRF Microscopy. *arXiv preprint arXiv:1204.2633*,(2012).
- 172 Bauer, M. *Raman Spectroscopy of Laser Induced Material Alterations*, Suedwestdeutscher Verlag fuer Hochschulschriften, LMU München, (2010).
- 173 Schiwek, S., Meckel, T., Stark, R. W. *et al.* Evidence of a Rolling Motion of a Microparticle on a Silicon Wafer in a Liquid Environment. *Journal of Applied Physics* **eingereicht**,(2016).
- 174 Alivisatos, A. P., Johnsson, K. P., Peng, X. G. *et al.* Organization of 'Nanocrystal Molecules' Using DNA. *Nature* **382**, 609-611,(1996).
- 175 Hutter, J. L. and Bechhoefer, J. Calibration of Atomic - Force Microscope Tips. *Review of Scientific Instruments* **64**, 1868-1873,(1993).
- 176 Garcia, R. *Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy*. (Wiley-VCH, 2010).
- 177 Stuehn, L. Mechanische Manipulation Von Polystyrol Nanokugeln Mit Dem Rasterkraftmikroskop. *Master thesis TU Darmstadt Physics of surfaces, Materialwissenschaften*, 80,(2014).



- 178 <http://Www.Appnano.Com/Products/?Product=Access-C>, 16.10.2015).
- 179 <http://Www.Brukerafmprobes.Com/P-3727-Scanasyt-Fluid.Aspix>,
15.10.2015).
- 180 Standards, N. I. O. and Technology. *National Institute of Standards and Technology Special Publication*. (The Institute, 1988).
- 181 Seitz, J. T. The Estimation of Mechanical-Properties of Polymers from Molecular-Structure. *Journal of Applied Polymer Science* **49**, 1331-1351,(1993).
- 182 Mott, P. H., Dorgan, J. R. and Roland, C. M. The Bulk Modulus and Poisson's Ratio of "Incompressible" Materials. *Journal of Sound and Vibration* **312**, 572-575,(2008).
- 183 Kono, R. The Dynamic Bulk Viscosity of Polystyrene and Polymethyl Methacrylate. *Journal of the Physical Society of Japan* **15**, 718-725,(1960).
- 184 Derjaguin, B. V. and Landau, L. *Acta Physicochimica URSS* **14**, 633,(1941).
- 185 Verwey, E. J. W. and Overbeek, J. T. G. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. (Elsevier, 1948).
- 186 Butt, H. J., Cappella, B. and Kappl, M. Force Measurements with the Atomic Force Microscope: Technique, Interpretation and Applications. *Surface Science Reports* **59**, 1-152,(2005).
- 187 Butt, H. J., Graf, K. and Kappl, M. *Physics and Chemistry of Interfaces*. (Wiley-VCH, 2003).
- 188 Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces*. (Academic Press, 1994).
- 189 Toikka, G., Hayes, R. A. and Ralston, J. Adhesion of Iron Oxide to Silica Studied by Atomic Force Microscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* **180**, 329-338,(1996).
- 190 Kwok, D., Lam, C., Li, A. *et al.* Low - Rate Dynamic Contact Angles on Polystyrene and the Determination of Solid Surface Tensions. *Polymer Engineering & Science* **38**, 1675-1684,(1998).
- 191 Ellison, A. H. and Zisman, W. A. Wettability Studies on Nylon, Polyethylene Terephthalate and Polystyrene. *The Journal of Physical Chemistry* **58**, 503-506,(1954).
- 192 Barhoumi, H., Maaref, A. and Jaffrezic-Renault, N. Experimental Study of Thermodynamic Surface Characteristics and Ph Sensitivity of Silicon Dioxide and Silicon Nitride. *Langmuir* **26**, 7165-7173,(2010).
- 193 Saavedra, J. H., Acuna, S. M. and Toledo, P. G. Afm Forces between Mica and Polystyrene Surfaces in Aqueous Electrolyte Solutions with and without Gas Bubbles. *Journal of Colloid and Interface Science* **410**, 188-194,(2013).
- 194 Guleryuz, H., Royset, A. K., Kaus, I. *et al.* Afm Measurements of Forces between Silica Surfaces. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **62**, 460-469,(2012).
- 195 Troncoso, P., Saavedra, J. H., Acuna, S. M. *et al.* Nanoscale Adhesive Forces between Silica Surfaces in Aqueous Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* **424**, 56-61,(2014).
- 196 <http://Www.Nanoandmore.Com/Afm-Probe-Tl-Cont.Html>, 16.10.2015).
- 197 Okorn-Schmidt, H. F., Holsteins, F., Lippert, A. *et al.* Particle Cleaning Technologies to Meet Advanced Semiconductor Device Process Requirements. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **3**, N3069-N3080,(2014).



Abbildungsverzeichnis

- Bild 1:** Diagramm zur Entwicklung der Rechenleistung und minimalen Strukturgröße von Prozessoren.
- Bild 2:** Schematische Darstellung der Funktionsweise der Partikelmanipulation im Lift-Modus.
- Bild 3:** Darstellung der Oberflächenladung von Polystyrol und Siliziumdioxid bei verschiedenen pH-Werten.
- Bild 4:** Ladungszonen um ein sphärisches Polystyrolpartikel in einem wässrigen Medium mit einem pH-Wert größer als fünf.
- Bild 5:** Schematische Darstellung eines typischen Rasterkraftmikroskops.
- Bild 6:** Schematischer Verlauf einer Kraft-Abstands-Kurve.
- Bild 7:** Schematische Darstellung der Funktionsweise des Peak-Force-Tapping-Modus.
- Bild 8:** Strahlengang eines Epifluoreszenz-/TIRF-Mikroskops
- Bild 9:** Schematischer Aufbau eines Konfokalmikroskops.
- Bild 10:** Ablauf der Waferpräparation.
- Bild 11:** Schematische Darstellung von gleitenden Partikeln, gleitenden Partikeln die sich während der Bewegung um die Z-Achse drehen und rollenden Partikeln.
- Bild 12:** F/R (Adhäsionskraft geteilt durch den Partikelradius) in Abhängigkeit vom pH-Wert der umgebenden Lösung.
- Bild 13:** Kräftemodell zwischen Cantilever-Spitze und Partikel.
- Bild 14:** Kräftemodell zwischen Cantilever-Spitze und Partikel.
- Bild 15:** Kräftemodell zwischen Partikel und Substrat.
- Bild 16:** Kraft-Abstands-Kurve einer an einem Cantilever befestigten Polystyrolkugel mit einem Durchmesser von 6,1 μm .
- Bild 17:** Fluoreszierende Mikropartikel aufgenommen mit einem konfokalen Laserscanning-Mikroskop vor und nach dem Bleichen.
- Bild 18:** Zwei partiell gebleichte Mikropartikel aufgenommen mit dem konfokalen Laserscanning-Mikroskop.
- Bild 19:** Fluoreszenzmikroskopie-Aufnahmen zur Demonstration der Tiefenschärfe des Objektives.
- Bild 20:** Verschiedene optische Aufnahmen einer gebleichten Probe.
- Bild 21:** Skizze und Fluoreszenzmikroskop-Aufnahme zur Ausrichtung des Cantilevers gegenüber der Probe.
- Bild 22:** SEM-Aufnahmen zweier unterschiedlicher Messspitzen.
- Bild 23:** Erstes AFM-Bild einer Beispielmessreihe zur Veranschaulichung der Manipulation von Polystyrolpartikeln durch Peak-Force-Tapping.
- Bild 24:** Zweites Bild der Manipulationsmessreihe.
- Bild 25:** Drittes Bild der Manipulationsmessreihe.
- Bild 26:** Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme einer Partikelspur, die bei den Manipulationsexperimenten typischerweise auftritt mit dem zugehörigen Höhenprofil.



Bild 27: AFM-Aufnahme eines Partikels, das durch die Messspitze kurzzeitig verschoben wurde, ohne dauerhaft seine Position zu ändern.

Bild 28: Übersichtsgraph über die gemittelten Werte für F_{push} , in Abhängigkeit des pH-Wertes der umgebenden wässrigen Lösung.

Bild 29: F-Z Kurven eines bewegenden und eines am Substrat haftenden Partikels im Vergleich.

Bild 30: Hin- a) und Rückweg b) von Kraft-Abstands-Kurven. An einem Cantilever ohne Spitze wurde eine Polystyrolkugel befestigt.

Bild 31: Aufnahme eines halb fluoreszierenden Partikels mit einem Fluoreszenzmikroskop vor und nach der Manipulation.

Bild 32: Aufnahmen eines halbseitig gebleichten Partikels vor der ersten a), während der zweiten b) und nach der dritten c) Manipulation durch die Messspitze des AFMs.

Bild 33: Zwei Fluoreszenzmikroskopie-Aufnahmen zur Veranschaulichung der Anziehung zwischen Partikel und Spitze des Cantilevers.

Bild 34: Typisches Beispiel einer Partikelmanipulation in Milli-Q Wasser mit pH 6.

Bild 35: Fluoreszenzmikroskop-Aufnahme von fluoreszierenden Polystyrolpartikeln mit zusätzlicher Hintergrundbeleuchtung.

Bild 36: Darstellung desselben Messbereichs wie in Bild 35 zu einem späteren Zeitpunkt.

Bild 37: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme eines Cantilevers des Typs TL-CONT.

Bild 38: Schematische Darstellung der vermuteten Strömung um die Cantilever beziehungsweise deren Spitzen.

Bild 39: Fluoreszenzmikroskopie-Momentaufnahmen eines während der Manipulation rollenden, halbseitig gebleichten Partikels.

Bild 40: Aufnahme mit dem Fluoreszenzmikroskop zur Veranschaulichung der Querschnittberechnung.

Bild 41: Darstellung des in Bild 40 ermittelten Querschnittes für die drei Zeiten $t = 0$ s, $t = 5$ s und $t = 8$ s der Rollbewegung.

Bild 42: Schwarz-Weiß-Darstellung des rollenden Partikels zur Bestimmung der fluoreszierenden Fläche innerhalb der quadratischen Markierung.

Bild A.1: AFM-Topographie-Aufnahme einer Probe die mit der unverdünnten Partikellösung erstellt wurde.

Bild A.2: AFM-Topographie-Aufnahme einer Probe die mit Hilfe des Spincoaters getrocknet wurde.

Bild A.3: AFM-Topographie-Aufnahme einer Probe die nach dem für ideal befundenen Verfahren hergestellt wurde.

Bild A.4: Bildfolge eines Experimentes, zur Reinigung von anhaftenden Partikeln an der Spitze des Cantilevers.

Bild A.5: Fluoreszenzmikroskopie-Aufnahme eines Manipulationsexperimentes im Tapping-Modus.

Bild A.6: Fluoreszenzmikroskopie-Aufnahme der Partikel-Manipulation im Tapping-Modus.

Bild A.7: Fluoreszenzmikroskopie-Aufnahme eines fluoreszierenden Partikels mit zusätzlicher Hintergrundbeleuchtung.



Formelverzeichnis

$$a^3 = \frac{3r_p}{4E_{eff}} \cdot \left(F_n + 2F_{adh} + 2\sqrt{F_n \cdot F_{adh} + F_{adh}^2} \right) \quad (1)$$

$$E_{eff} = \left[\frac{1-\nu_{PS}^2}{E_{PS}} + \frac{1-\nu_{SiO_2}^2}{E_{SiO_2}} \right]^{-1} \quad (2)$$

$$A = \pi \cdot a^2 \quad (3)$$

$$F_{fric} = \tau \cdot a \quad (4)$$

$$F = k \cdot z \quad (5)$$

$$\varphi = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) = 61^\circ \quad (6)$$

$$A = n \sin(\alpha) \quad (7)$$

$$F_d = F_{push} \cdot \sin(\alpha) \quad (8)$$

$$F_r = F_{push} \cdot \cos(\alpha) \quad (9)$$

$$F_n = F_d \cdot \sin(\alpha) \quad (10)$$

$$F_{thresh} = F_d \cdot \cos(\alpha) \quad (11)$$

$$F_n = F_{push} \cdot \sin(\alpha) \cdot \sin(\alpha) \quad (12)$$

$$F_{thresh} = F_{push} \cdot \sin(\alpha) \cdot \cos(\alpha). \quad (13)$$

$$\tau_{eff} = \frac{1}{29} \left[\frac{2-\nu_{PS}}{G_{PS}} + \frac{2-\nu_{SiO_2}}{G_{SiO_2}} \right]^{-1} \quad (14)$$

$$\tau = \frac{F_{fric}}{\pi \cdot a^2}. \quad (15)$$

$$a^3 = \frac{3r_p}{4E_{eff}} \cdot \left(F_n + 2F_{adh} + 2\sqrt{F_n \cdot F_{adh} + F_{adh}^2} \right) \quad (16)$$

$$E_{eff} = \left[\frac{1-\nu_{PS}^2}{E_{PS}} + \frac{1-\nu_{SiO_2}^2}{E_{SiO_2}} \right]^{-1}, \quad (17)$$

$$F_{vdW} = -\frac{HR}{6D^2} \quad (18)$$



Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Über den Partikelradius normalisierte, pH-Wert abhängige Adhäsionskraft und die zugehörigen, berechneten Adhäsionskräfte für Partikel mit einem Radius von 50 nm.

Tabelle 2: Übersicht über die gemessenen und errechneten Kräfte bei unterschiedlichen pH-Werten.





Danksagung

Zunächst möchte ich Prof. Dr. Robert W. Stark dafür danken, dass er mir die Möglichkeit geboten hat in seiner Arbeitsgruppe unter idealen Bedingungen zu promovieren. Ich konnte viel von ihm lernen, über die unterschiedlichsten Themen der Physik und Materialwissenschaften und auch darüber hinaus.

Außerdem möchte ich ganz besonders Dr. Christian Dietz für seine hervorragende Betreuung danken und all die Zeit die er aufgewendet hat, um mir zu helfen. Ich kann mir keine bessere Unterstützung vorstellen, sowohl in fachlichen Fragen, als auch aus menschlicher Sicht, weswegen ich nicht nur einen sehr guten Betreuer, sondern auch Freund in ihm gefunden habe.

Dr. Marek Janko möchte ich auch für seine Unterstützung danken und dass er selbst in München jederzeit für mich erreichbar war. Insbesondere seine Erfahrungen in der Optik und seine geduldigen Erklärungen waren von unschätzbarem Wert für mich. Außerdem möchte ich ihm für seine Hilfe in schwierigen Situationen und die sprachliche Überarbeitung der Dissertation danken.

Besonders für Ihre Hilfe bei Literaturrecherchen und Diskussionen über mögliche Messmethoden möchte ich Liu Na danken, es gab kein Paper, das sie nicht finden konnte.

Marcus Schulze verdient besonderen Dank dafür, dass er mit mir unzählige Ideen für weitere Experimente durchgegangen ist und für seine Hilfe bei den unterschiedlichsten PC-Problemen.

Dr. Lars-Oliver Heim möchte ich für seine Expertise zur Partikelmanipulation danken und für seine vielfältigen Tipps und Ideen die einige Experimente überhaupt erst ermöglicht haben. Wegen seiner Hilfe bei Fragen zur Strömungslehre und Laserphysik möchte ich Dr. Tobias Baier ganz besonders danken. Dr. Tobias Meckel danke ich dafür, dass er mir mit seiner Erfahrung über Fluoreszenzpartikel aushelfen konnte und mich tatkräftig bei den Messungen am Laser-Scanning-Mikroskop unterstützt hat.

Für das Korrekturlesen meiner Arbeit möchte ich Dr. Christian Dietz, Dr. Benedikt Müller, Dr. Marek Janko, Helga Pötschke, Ulrike Schiwiek und Julia Pötschke danken, ohne die diese Arbeit sicher nicht so geworden wäre, wie sie es jetzt ist.



Außerdem möchte ich den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der POS-Gruppe danken: Sabine Hesse, Imke Murschel, Melanie Schulze-Wenk, Julia Auernhammer, Adjana Eils, Anna Lisa Hawlitschek, Pan Hu, Suman Narayan, Christian Rust, Asma Siddique, Kristina Braak, Silke Dittombée, Elke Kämmerer, Anne Kirsten, Kim Phuong Lieu, Jonas Müller, Annika Stocker, Lukas Stühn, Agnieszka Voß und Limor Zemel. Dank Ihnen, herrschte immer eine freundschaftliche Atmosphäre in der Gruppe und es hat Spaß gemacht auf die Arbeit zu kommen.

Der LAM Research AG möchte ich für die finanzielle Unterstützung und die unbezahlbaren Erfahrungen auf den Meetings mit Wissenschaftlern aus der ganzen Welt und die Einblicke in deren aktuelle Forschung danken.

Meiner Familie, und insbesondere meinen Eltern, möchte ich auch in diesem Rahmen für ihre Unterstützung danken. Dank ihnen konnte ich mich schon komplett auf mein Studium und nun auch auf meine Doktorarbeit konzentrieren die ohne sie und ihre Hilfe nicht in dieser Form möglich gewesen wäre. Sie waren mir in den vergangenen Jahren ein großer Rückhalt und ich konnte immer auf sie zählen.

Dies gilt auch für meine Freundin, Julia Pötschke, die oft auf mich verzichten musste, danke dass du trotzdem immer für mich da warst.

Danke

Lebenslauf

Simon Schiwiek

Geb.: Oktober 22, 1985 in Kaiserslautern | Sigmund-Freud-Str. 83, D-60435 Frankfurt |



Albert Schweizer
Gymnasium
Kaiserslautern
08/1995 – 04/2005

TU Kaiserslautern
04/2005 – 04/2012

Universidad de Sevilla
01/2009 – 07/2009

Infineon Technologies
AG
10/2009 – 01/2010

Fraunhoferinstitut für
physikalische
Messtechnik
09/2010 – 09/2011

Center of Smart
Interfaces – TU
Darmstadt und
LAM Research AG
Seit 04/2012

Abitur

- Graecum
- Latinum
- Besondere Lernleistung: „Der Seebeck-Effekt und seine Anwendungen“

Diplomstudium Physik

- Vertiefung: technische Physik
- Nebenfach 1: Physikalische Chemie
- Nebenfach 2: Informatik

Erasmus Auslandssemester

- Eigeninitiative zum schließen einer Universitätspartnerschaft im Rahmen des Erasmus-Programms
- “Fisico del medio ambiente” - Umweltphysik
- “Introducción a la fisica moderna” - Einführung in die moderne Physik
- “Fisica nuclear y de particulas” - Kern- und Teilchenphysik
- “Modelos estocásticos de la investigación operativa II” – Stochastische Modelle von Anwendungsbezogenen Untersuchungen II

Praktikum im Bereich RF & protection devices

- Entwicklung von Prozessmodulen und Gesamtprozessen für RF-discretes und Passivintegration
- Betreuung von Versuchen mit anschließender Steuerung der Analyseaufträge
- Prozesscharakterisierung diverser Technologien
- Auswertung und Dokumentation von Versuchsergebnissen
- Loslogistik
- Einarbeitung von Werksstudenten

Diplomarbeit/Praktikum

- Thema: “Aufbau, Charakterisierung und Anwendung eines Dauerstrich Terahertz-Spektrometers”
- Entwicklung von Software, Hardware und Evaluierung des Spektrometers
- Labormessungen von Schichtdicken und Mischungsverhältnissen für externe Auftraggeber

Promotion

Siehe vorliegende Dissertationsschrift



Eidesstattliche Versicherung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen

Frankfurt am Main, den

(Simon Schiwek)